

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto
Puunjalostustekniikan laitos

Jyri Huppunen

MÄRKÄLUJA- JA MASSALIIMOJEN SEKÄ RETENTIOAINEIDEN
YHTEISVAIKUTUSTEN HYÖDYNTÄMINEN ETIKETTIPAPERIN
VALMISTUKSESSA

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkas-
tettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten
Espoossa 25.10.1995.

Työn valvoja prof. Johan Gullichsen

Työn ohjaaja TkL Bengt Svens

Tekijä, työn nimi

Jyri Huppunen

Märkäluja- ja massaliimojen sekä retentioaineiden yhteisvaikutusten hyödyntäminen etikettipaperin valmistuksessa

Päivämäärä: 25.10.1995

Sivumäärä: 112

Osasto, laitos, professuuri

Prosessi- ja materiaaalitekniikan osasto
Puunjalostustekniikan laitos
Puu-23 Selluloosatekniikka

Työn valvoja

Työn ohjaaja

Prof. Johan Gullichsen

TkL Bengt Svens

Työssä tutkittiin määränpään kemikaalien yhteisvaikutusten hyödyntämistä wet glue-etikettipaperin valmistuksessa, jossa yhdistyvät märkälujaliimaus ja pitkälle viety hydrofobiliimaus. Kokeet painottuivat laboratoriossa suoritettuihin arkki-, retentio- ja vedenpoistokokeisiin sekä sellujen pintavarauksittauksiin. Pääosin kokeet suoritettiin neutraalissa tai lievästi alkalisessa pH:ssa.

Kirjallisuusosassa tarkasteltiin hydrofobiliimoja, märkälujaliimoja ja retentioaineita sekä niiden toimintaa. Lisäksi tarkasteltiin wet-glue-etikettipapereita ja niiden tärkeimpiä laatuvaatimuksia.

Polyaminoamidihartsin (PAE) todettiin tehostavan sekä kationisella hartsiliimalla että alkyyliketeenidimeeriliimalla (AKD) suoritettua hydrofobiliimausta. PAE myöskin retentoi tehokkaasti anionisen AKD:n, joka ilman erityistä retentioainetta ei retentoitunut lainkaan. Kahden molekyyliä painoltaan erilaisen PAE-hartsin välillä ei ollut oleellista toiminnallista eroa. Kationinen hartsiliima häiritsi hieman märkälujaliimausta varsinkin pienillä PAE-annoksilla. Kationinen hartsiliima ja PAE-hartsin yhdessä pudottivat sulpun pH:ta voimakkaasti ilman puskurointia samalla kun ne pienensivät voimakkaasti sulpun anionisuutta.

Kationinen hartsiliima toimi neutraalissa pH:ssa, mutta lisättäessä 10 % kalsiumkarbonaattia pH:n nouseminen lievästi alkaliselle alueelle ja/tai kalsiumkarbonaatti itsessään aiheuttivat liimauksen heikentymisen. Karboksimeetyyliselluloosa (CMC) tehosti tällöin yllättäen hartsiliiman toimintaa parantamatta oleellisesti märkälujuutta. CMC tehosti PAE-hartsin toimintaa kalsiumkarbonaattia ja AKD:ta käytettäessä. CMC:n PAE-hartsin toimintaa tehostava vaikutus havaittiin myös paperikonekoeajoissa. Jauhettu kalsiumkarbonaatti häiritsi märkäluja- ja hydrofobiliimausta vähemmän kuin saostettu kalsiumkarbonaatti.

Arkkikokeiden perusteella AKD on kokeissa käytettyä kationista hartsiliimaa parempi vaihtoehto märkälujan wet-glue-etikettipaperin valmistuksessa neutraalissa tai lievästi alkalisessa pH:ssa, jossa kovaliimauksen saavuttaminen taloudellisella hartsiliima-annoksella on vaikeaa. Lisäksi kationinen hartsiliima saattaa häiritä märkälujaliimausta. Anioninen AKD tullee kysymykseen vain mikäli koneella ajetaan ainoastaan märkäluja lajeja, mutta toisaalta sillä ei ole etuja kationiseen AKD:hen verrattuna.

Melamiiniformaldehydihartsin (MF) ja kationinen hartsiliima antoivat lievästi happamassa pH:ssa vastaavan märkälujuuden ja hydrofobiliimauksen kuin neutraalialueen kemikaalit. Hyllyn sisältämä kalsiumkarbonaatti ei heikentänyt liimojen toimintaa. Tämän perusteella on mahdollista haluttaessa ajaa ei-märkäluja lajit neutraalissa pH:ssa ja laskea pH happamalle alueelle märkälujujen lajien ajaksi käyttäen hydrofobiliimana kationista hartsia.

Retentiokokeissa (DDJ) 1,0 % PAE-hartsia ja 1,0 % kationista hartsiliimaa paransivat tuhkaretentiot kahden mikropartikkeliretentiosysteemin yhteydessä. Paperikoneella kuitenkin märkälujuissa (PAE, AKD) ajoissa tuhkaretentio putoaa verrattuna ei-märkälujiin lajeihin johtuen erilaisista olosuhteista. Vedenpoistokokeissa (DDA) PAE-hartsin ja kationinen hartsiliima joko paransivat tai huononsivat vedenpoistoa tapauksesta riippuen.

Sulfaattisellujen pintavarausten mitattaessa otsonivalkaistujen TCF-sellujen jäännösligniinin pitoisuus ja vertailun vuoksi mukana olleen pyökkisulfiittisellun hemiselluloosapitoisuus lienevät syynä muita TCF- ja ECF-selluja suurempaan anionisuuteen. Suurehkokkaan PAE-hartsin annos (1,4 %) ei vielä muuttanut pintavarausta kationiseksi. Pintavaraukset vaikuttavat kuitenkin PAE:n kiinnittymiseen sekä edelleen määränpään systeemin kokonaisvaraukseen ja näin muidenkin kationisten lisäaineiden adsorptioon ja toimintaan.

Diplomityö tehtiin yhteistyössä Ahlström Kauttua Oy:n ja Kemira Chemicals Oy:n kanssa. Valvojana toimineen professori Johan Gullichsenin ja ohjaajana toimineen TkL Bengt Svensin ohella työn suunnitteluun ja ohjaukseen osallistuivat merkittävästi professori Per Stenius sekä DI Kimmo Strengell ja DI Lars Petander. Kiitän heitä kaikkia työn aikana saamistani ohjeista ja neuvoista.

Ahlström Kauttua Oy:n, Jujo Thermal Oy:n ja Kemira Chemicals Oy:n laboratoriohenkilökuntaa sekä Teknillisen korkeakoulun puunjalostuksen kemian laboratorion henkilökuntaa kiitän hyvästä yhteistyöstä.

Perhettäni ja ystäviäni kiitän opiskeluaikani saamastani tuesta ja kannustuksesta.

Omistan diplomityön isoisälleni Tauno Tiussalle, sotiemme veteraanille ja karjalaisen perinteen vaalijalle.



Helsingissä 25.10.1995

Jyri Huppunen

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Puunjalostustekniikan laitos
Kirjasto

Sisällysluettelo

1 JOHDANTO	1
2 HYDROFOBILIIMAUS	2
2.1 Paperin nestesorptio	2
2.2 Paperin hydrofobisuuden mittaaminen	6
2.3 Hartsiliimaus	7
2.3.1 Al^{3+} -ioni vesiliuoksessa	10
2.3.2 Hydrofobisuuden kehittyminen	15
2.3.3 Liimaukseen vaikuttavia tekijöitä	19
2.3.4 Hartsiliimaus neutraalissa pH:ssa	20
2.4 Synteettiset liimat neutraalissa ja alkalisisessa paperinvalmistuksessa	22
2.4.1 Alkyyliketeenidimeerit (AKD)	23
2.4.2 Alkyloidun meripihkahapon anhydridi (ASA)	26
3 MÄRKÄLUJALIIMAUS	29
3.1 Urea-formaldehydihartsit (UF)	30
3.2 Melamiini-formaldehydihartsit (MF)	31
3.3 Polyamidiepikloorihydriinihartsit (PAE)	33
3.4 Polyetyleni-imiini (PEI)	36
3.5 Polyakryyliamidiglyoksaalit (PAM-G)	37

3.6 Dialdehyditärkkelys (DAS)	38
3.7 Märkälujan hylkypaperin hajottaminen	39
4 RETENTIOSYSTEEMIT	40
4.1 Retentio	40
4.2 Retentiokemikaaleja	42
4.3 Retentioaineiden toimintamekanismeja	44
4.4 kaksikomponenttisyteemit	48
4.5 Mikropartikkelisyteemit	49
5 VALKAISUN VAIKUTUS SULFAATTIMASSOJEN PINTAKEMIALLLISIIN OMINAISUUSSIIN	52
6 WET GLUE-ETIKETTIPAPERIT	54
7 KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO	58
Kokeellinen osa	
8 KOKEIDEN LÄHTÖKOHTA JA TAVOITTEET	61
9 ARKKIKOKEET	61
9.1 Arkkien valmistus ja testaus	61
9.2 Tulokset	64
9.2.1 PAE-hartsii märkälujaliimana, neutraali pH	64
9.2.2 Kalsiumkarbonaatin vaikutus liimojen toimintaan	76
2.2.3 MF-hartsii märkälujaliimana, hapan pH	78

10	RETENTIO- JA VEDENPOISTOKOKEET	81
10.1	Retentiokokeet (DDJ)	82
10.2	Vedenpoistokokeet (DDA)	90
11	SELLUJEN VARAUSMITTAUKSET	97
12	PAPERIKONEHAVAINNOT	102
12.1	CMC märkälujassa ajossa	103
12.2	Retentio	104
13	JATKOTUTKIMUSAIHEITA	109
14	KOKEELLISEN OSAN YHTEENVETO	110

LÄHDELUETTELO

LIITTEET

1 JOHDANTO

Erilaisilla paperikoneen märänpään kemikaaleilla pyritään vaikuttamaan joko valmistettavan paperin ominaisuuksiin tai itse märänpään ja edelleen paperikoneen muiden komponenttien toimintaan. Hydrofobiliimauksella (massaliimauksella) rajoitetaan paperin luontaista nesteenimukykyä paperinvalmistusprosessissa, jatkojalostuksessa ja/tai loppukäytössä, kuten pintaliimauksessa, päällystyksessä ja painatuksessa /1, 2/. Märkälujaliimoilla pyritään säilyttämään osa paperin lujuudesta, josta suurin osa menetetään kuitujen välisten sidosten luonteen vuoksi paperin kastuessa /3/. Retentio- ja vedenpoistokemikaaleilla vaikutetaan ensisijaisesti itse paperinvalmistusprosessiin.

Märänpään kemikaalit muodostavat kokonaisuuden, jossa eri kemikaalit saattavat vaikuttaa toistensa toimintaan tai niillä on selvä kaksoisrooli. Esimerkiksi liimat vaikuttavat paperikoneen märänpään toimintaan ja toisaalta retentio- ja vedenpoistokemikaalit vaikuttavat joko suoraan tai epäsuorasti paperin laatuun.

Työssä tarkastellaan tärkeimpiä hydrofobi- ja märkälujaliimoja sekä retentiokemikaaleja kiinnittäen erityistä huomiota niiden mahdollisiin yhteisvaikutuksiin. Lisäksi tarkastellaan eroja sulfaattisellujen pintakemiallisissa ominaisuuksissa, kuten pintavarauksessa, liimojen toiminnan kannalta. Kirjallisuusosan lopuksi tutustutaan wet glue-etikettipapereiden tärkeimpiin laatuvaatimuksiin.

Kokeellisessa osassa pyritään selvittämään laboratoriokokein erityyppisten hydrofobi- ja märkälujaliimojen sekä retentiokemikaalien mahdollisia yhteisvaikutuksia wet glue-etikettipaperin valmistuksessa. Tuloksia täydennetään paperikoneella tehtävillä havainnoilla.

2 HYDROFOBILIIMAUS

2.1 Paperin nestesorptio

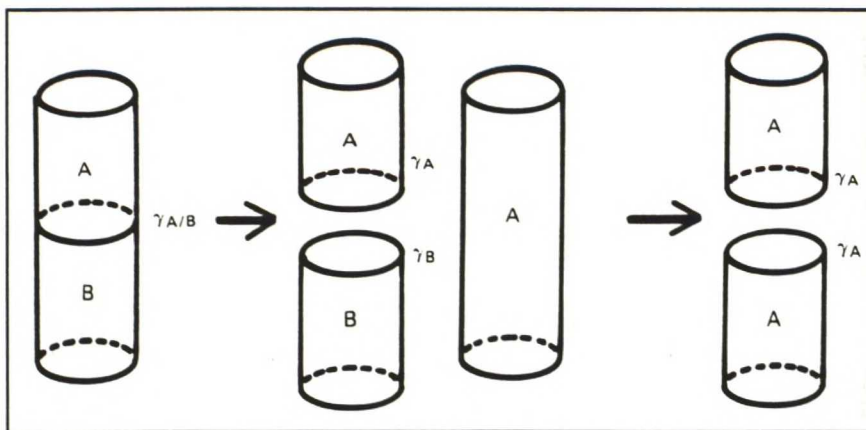
Kahden toisiinsa sekoittumattoman nesteen välinen adheesiotyö W_a tehdään muodostettaessa rajapinnasta neste_A - neste_B kaksi neste-ilma-rajapintaa /4, 5/, kuva 1:

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1)$$

Tässä ns. Duprén yhtälössä γ_A , γ_B ja γ_{AB} ovat vastaavat pintajännitykset.

Nesteen koheesiotyö W_c tehdään muodostettaessa yhdestä nesteestä kaksi neste-ilma-rajapintaa /4, 5/, kuva 1:

$$W_c = 2\gamma_A \quad (2)$$



Kuva 1. Adheesiotyö ja koheesiotyö /4/.

Kiinteään aineen pinnalla olevan nesteen levitessä kiinteä-neste- ja neste-kaasu-rajapintojen pinta-alat kasvavat ja kiinteä-kaasu-rajapinta pienenee /5/. Tällöin leviämiskerroin S määritetään nesteen leviämisestä johtuvan systeemin vapaan energian muutoksen ΔG_s perusteella:

$$S = -\Delta G_s / A = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (3)$$

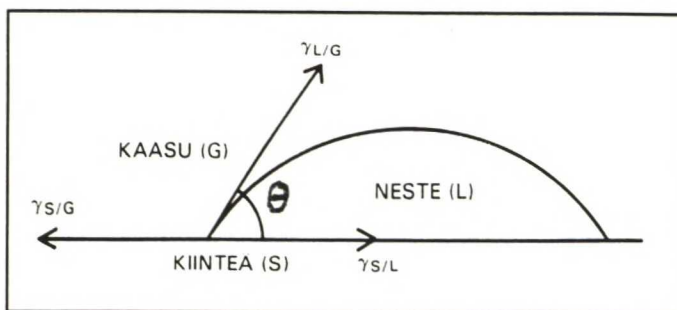
γ_{SG} , γ_{SL} ja γ_{LG} ovat rajapintojen pintajännitykset.

Neste leviää spontaanisti kiinteälle pinnalle, kun $S \geq 0$ /5/. Kun $S < 0$, neste muodostaa pisaran, jolla on tietty kosketuskulma (reunakulma) θ kiinteään aineen pinnan kanssa, kuva 2. Systeemin ollessa tasapainossa vapaan energian muutos on nolla, jolloin voidaan johtaa ns. Youngin yhtälö:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta - \gamma_{SG} = 0 \quad (4)$$

Yhdistämällä Duprén ja Youngin yhtälö saadaan Young-Duprén yhtälö /4, 5/:

$$W_a = \gamma_{LG} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (5)$$



Kuva 2. Kiinteään aineeseen, nesteeseen ja kaasun väliset pintajännitykset sekä kontaktikulma /4/.

Jos neste leviää kiinteälle pinnalle täydellisesti, niin

$$\theta = 0^\circ, \text{ jolloin } W_a = 2\gamma_{LG} = W_c$$

ts. kiinteään aineeseen ja nesteeseen välisen vetovoiman on oltava vähintään yhtä suuri kuin nestemolekyylien välillä vallitseva vetovoima (koheesiotyö) /4, 5/.

Kun $\theta = 90^\circ$, adheesiotyö on $W_a = 0,5W_c$.

Kun $\theta = 180^\circ$, ei nesteeseen ja pinnan välillä ole minkäänlaista vetovoimaa. Näin suurta kosketuskulmaa ei kuitenkaan todellisuudessa voi syntyä, koska kaikki aineet vetävät jonkin verran toisiaan puoleensa.

Nesteeseen penetraationopeutta kapillaarissa voidaan tarkastella Lucas-Washburnin yhtälön avulla /4/:

$$l^2 = \frac{r\gamma_L \cos\theta}{2\eta} t \quad (6)$$

missä

l	on ajassa t tapahtuneen penetraation matka
r	on kapillaarin säde
γ_L	on tarkasteltavan nesteen pintajännitys
θ	on nesteen ja pinnan välinen kosketuskulma
η	on nesteen viskositeetti

Differentioimalla ajan suhteen saadaan

$$\frac{dl}{dt} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\gamma_L}{\eta} \cdot \frac{r}{l} \cdot \cos \theta \quad (7)$$

Paperin rakenteen kannalta Lucas-washburnin yhtälö on voimakkaasti yksinkertaistettu /4/. Se pätee vain yhteen tasaiseen ja pyöreään kapillaariin ja vain silloin, kun kosketuskulma on terävä ja virtaus laminaarista. Yhtälö antaa kuitenkin käyttökelpoisia riippuvuussuhteita paperinkin kaltaiselle hyvin monimutkaiselle kapillaarirakenteelle.

Paperin ja nesteen välisen kosketuskulman suuruus on ratkaiseva kaikissa sorptiotapahtumissa /4/. Youngin yhtälö on johdettu olettaen, että kiinteän aineen pinta on sileä ja homogeeninen. Paperin pinta on kuitenkin aina epätasainen (karhea), huokoinen ja epähomogeeninen. Tämän vuoksi nesteen ja paperin pinnan välinen kosketuskulma on vaikea määrittää yksiselitteisesti.

Käsittelemättömän selluloosakuidun ja veden kosketuskulma on terävä, joten vesi leviää ja tunkeutuu huokoiseen paperiin hyvin nopeasti /4/. Kosketuskulmaa hallitaan hydrofobiliimauksella, jonka perustavoitteena on suurentaa veden ja kuituverkoston välinen kosketuskulma (yli 90 °:een), koska tällöin veden spontaani penetraatio paperin huokosiin estyy. Liimaustulokseen vaikuttavat kuituraaka-aineen ja käytetty-

jen kemikaalien lisäksi se, kuinka tasaisesti liima saadaan jakautumaan paperiin ja kuinka stabiilisti kosketuskulma pysyy yli 90 °:een paperin joutuessa kosketuksiin veden kanssa.

2.2 Paperin hydrofobisuuden mittaaminen

Paperin hydrofobisuuden mittaukseen on kehitetty kymmeniä testausmenetelmiä, jotka kaikki ovat luonteeltaan empiirisiä ja usein keskenään ristiriitaisia /6/. Kulloinkin käytettävä menetelmä on valittava tutkittavan paperilaadun ja siltä vaadittavien ominaisuuksien mukaan. Mittausmenetelmät voidaan jakaa kolmeen pääluokkaan:

1. Mitataan nesteen penetraatiota paperin läpi. Tunnetuin tämän tyyppisistä menetelmistä on HST (Hercules Size Test), jossa nesteen penetraatioaika paperin läpi (penetractionopeus) määritetään mittaamalla paperin reflektanssin muutos /7/. Standardi testineste on muurahaihappoa (1 %) sisältävä muste, mutta periaatteessa voidaan käyttää mitä tahansa värjättävissä olevaa nestettä.

2. Mitataan paperin pinnan ominaisuuksien ja liimauksen välisiä riippuvuuksia. Tällainen on esim. Cobb-testi (SCAN-P 12:64), joka on yleisimpiä hydrofobiliimauksen testimenetelmiä. Cobb-testissä tietyn korkuinen vesipatsas asetetaan paperin päälle halutun pituiseksi ajaksi, jonka jälkeen paperiin imeytynyt vesimäärä mitataan punnitsemalla. Cobb-testi helppo ja nopea suorittaa erittäin yksinkertaisilla välineillä. Sen heikkous on huono herkkyys mitattaessa erittäin pitkälle liimattuja papereita. Toinen tähän luokkaan kuuluva menetelmä on kosketuskulman määrittäminen (SCAN-P 18:66).

3. Mitataan paperin jokin paperin ominaisuus, jolla on yhteys liimaukseen. Tällainen on esim. käyristymistesti, jossa paperin pala asetetaan kellumaan veden pinnalle ja mitataan paperin käyristymiseen ja "relaksoitumiseen" kuluva aika (TAPPI T-466). Käyristymisen oletetaan tapahtuvan, kun kuidut turpoavat veden imeytyessä paperiin. Kun kuidut ovat turvonneet kauttaaltaan, käyristyminen "relaksoituu".

2.3 Hartsiliimaus

Hartsisaippuaan ja alunaan perustuva hydrofobiliimaus kehitettiin 1800-luvun alussa /1, 8, 9, 10/. Alunan (Al^{3+} -lähteen) tehtävä hartsiliimauksessa on hartsin retentoiminen kuitujen pinnalle sekä hartsimolekyylien orientoiminen ja ankkuroiminen liimauksen aikaansaamiseksi. Periaatteessa muitakin kolmenarvoisia kationeja, kuten Ce^{3+} , sisältäviä kemikaaleja voidaan menestyksellisesti käyttää hartsiliimauksessa /11/. Ne ovat kuitenkin huomattavasti kalliimpia tai jopa myrkyllisiä.

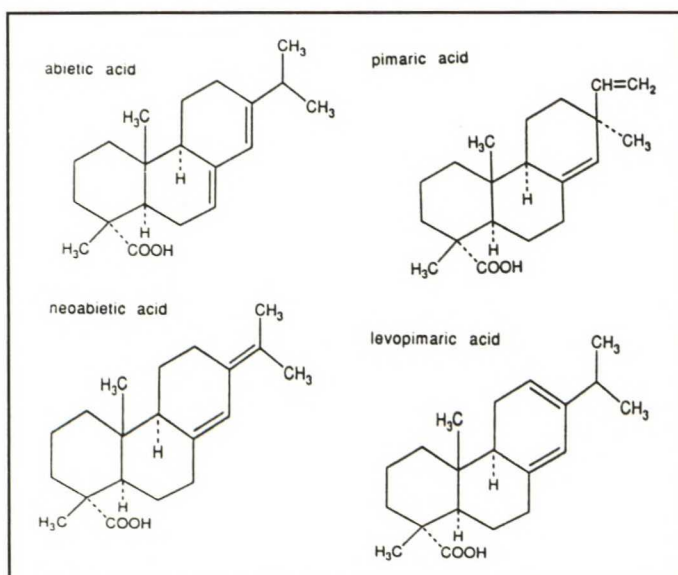
Liimauksessa käytettävä hartsi voidaan valmistaa usealla tavalla /1/:

- * Juoksuttamalla pihkaa havupuista (gum rosin).

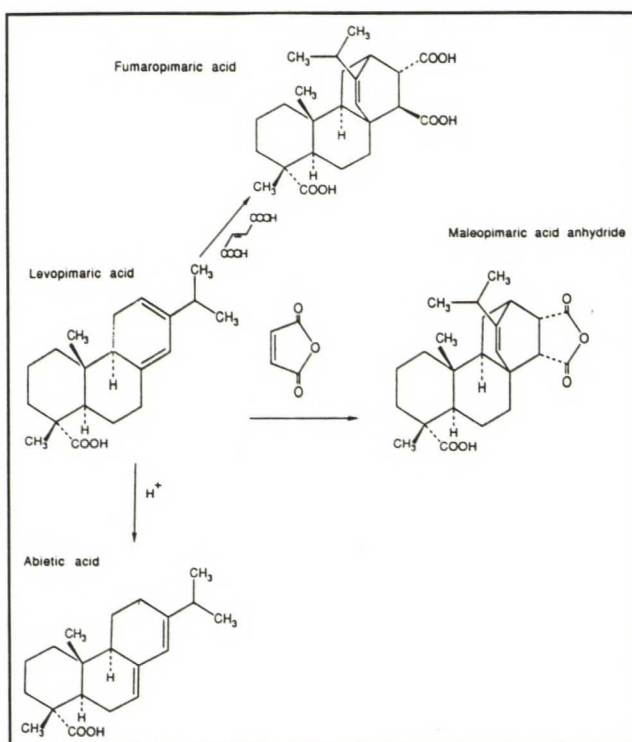
- * Uttamalla männyn kantohaketta esim. bentseenillä (wood rosin).

- * Sulfaattiselluteollisuuden sivutuotteena mäntyöljystä, jolloin hartsihapot tislataan erilleen rasvahapoista (tall oil rosin).

Suomessa käytetään lähes yksinomaan mäntyöljystä tislaamalla jalostettua mäntyhartsia /1/. Perushartsin koostuu polysyklisen abietiini- ja pimaarihappojen seoksesta /1, 9, 10/, kuva 3. 50-luvulla kehitettiin hartsiliiman modifiointi (fortified rosin size), jossa liiman tehoa parannetaan lisäämällä hartsiin karboksyyli-ryhmiä maleiinihappoanhydridiä ja fumaarihappoa sekä Diels-Alderin reaktiota käyttäen, kuva 4.



Kuva 3. Puun hartsihappoja /9/.



Kuva 4. Hartsihappojen käsittely maleiinihappoanhydridillä ja fu-maarihapolla /9/.

Hartsiliima on joko hartsihappojen saippuoitu vesiliukoinen suola tai vapaahartsipartikkeleja sisältävä dispersio. Saippuoitu hartsiliima toimitetaan paperitehtaalte joko liuok-sena (pastana) tai kuivana jauheena /9, 10/:

1. 80 %:sesti saippuoitu natriumsuola, joka toimi-tetaan 70-80 %:n kuiva-ainepitoisuudessa. Hartsiha-pon saippuointiin käytetään esim natriumkarbonaat-tia. Liimaa käytetään erikoislaitteistolla noin 5 %:n kuiva-ainepitoisuuteen laimennettuna.
2. Täysin saippuoitu, veteen liukeneva jauhe, jonka kuiva-ainepitoisuus on 100 %.

3. 50 %:n kuiva-ainepitoisuudessa toimitettava seos (thin size), jota voidaan pumpata ja laimentaa ilman erikoislaitteistoa. Seoksen kuiva-aineesta saattaa olla esim. puolet saippuoitua hartsia ja puolet ureaa.

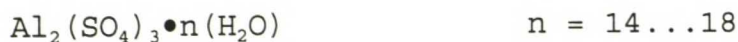
Vapaa, saippuoimaton hartsi on veteen liukenematon kiinteä aine /8/. Vapaahartsiliima valmistetaan dispergoimalla hartsihappopartikkelit (koko 0,2-0,8 μm) veteen /1, 9, 12/. 5-20 % hartsista on saippuoidussa muodossa, joka omalta osaltaan stabiloi dispersiota. Lisäksi stabilointiaineena voidaan käyttää pinta-aktiivisia aineita ja/tai luonnosta saatuja tai keinotekoisia polymeereja. 1970-luvulla kehitettiin mikropartikkelidispersiot (partikkelikoko 0,1 μm), joissa ei tarvita stabilointiainetta, vaan pieni määrä saippuoitua hartsia stabiloi dispersion.

Normaalisti vapaahartsidispersio on anioninen. Käyttämällä stabilointiaineena sopivaa kationista polymeeria saadaan aikaan kationinen hartsidispersio, joka retentoituu kuitujen pintaan ilman alunaa /12/. Alunaa (tai muuta alumiiniyhdistettä) tarvitaan tällöin vain alumiiniresinaatin muodostamiseen ja hartsin ankkuroimiseen.

2.3.1 Al^{3+} -ioni vesiliuoksessa

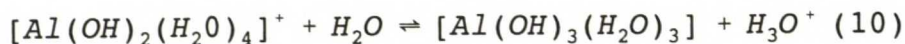
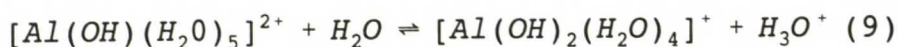
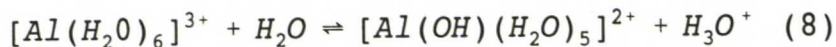
Paperin tekijän alunaa eli kidevedellistä alumiinisulfaattia on käytetty kauan paperin valmistuksessa /13, 14/. Alunaa ja muita alumiinisuoloja käytetään mm. hartsiliimauksessa, pihkaongelmien hallinnassa, vedenpoistossa ja retentioaineena sekä pH:n säädössä.

Tekninen alumiinisulfaatti eli ns. paperintekijän aluna sisältää vaihtelevan määrän kidevettä /13/:

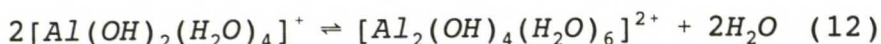


Vaikka aluna vaikuttaa kemiallisesti yksinkertaiselta yhdisteeltä ja sitä käytetään hyvin laajalti, sen toimintaa muiden paperinvalmistussysteemin aineiden kanssa ei täysin tunneta /13, 14/. Tärkein syy tähän on alumiini-ionin hyvin monimutkainen kemia vesiliuoksessa.

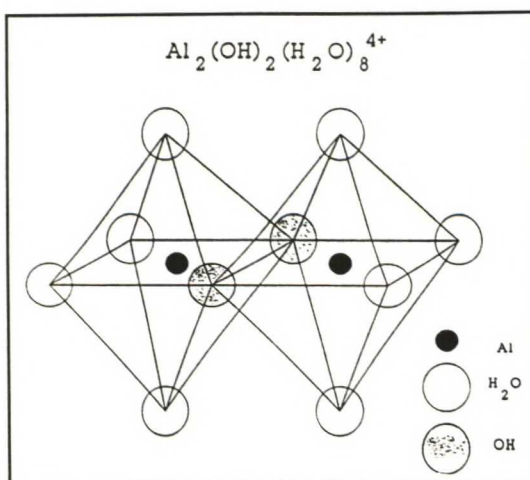
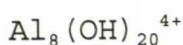
Alumiinikationi muodostaa komplekseja kuuden ligandin kanssa /13/. Vesiliuoksessa alumiini-ionit hydrolysoituvat seuraavien tasapainoreaktioiden mukaan /13, 14, 15/:



Hydrolyysi ei kuitenkaan ole näin yksinkertainen, vaan lisäksi muodostuu moniytimisiä komplekseja, jotka syntyvät alumiini-ionien liittyessä toisiinsa hydroksyyli-ionien välityksellä (olaatio) /13, 14, 15/. Yksinkertaisin moniytiminen kompleksi on dimeeri, kuva 5:

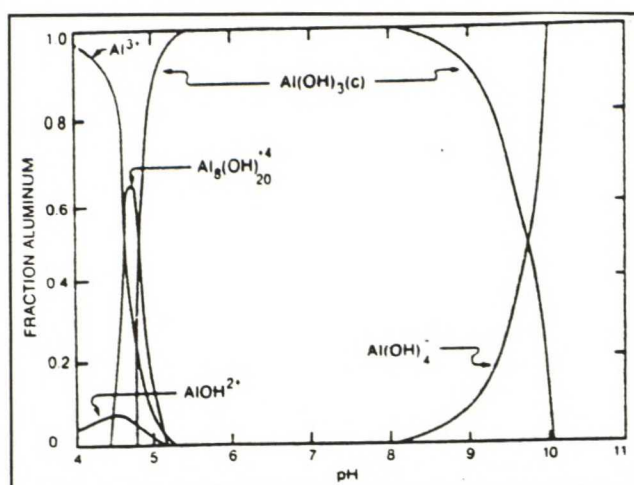


Olaatiossa syntyy edelleen useampiymisiä polymeereja, joiden koostumuksesta on eri tutkimuksissa saatu erilaisia näkemyksiä /14/. Haydenin ja Rubinin /16/ tutkimuksen perusteella esiintyy yksi moniytiminen polymeeri, jonka kaava on (ilman vesimolekyyliä)



Kuva 5. Alumiini-ionidimeeri /15/.

Kuvassa 6 on esitetty alumiinin eri muotojen osuudet pH:n funktiona. pH:n lisäksi eri muotojen jakauma riippuu mm. alumiini-ionin kokonaiskonsentraatiosta /14, 16/, kuva 7.



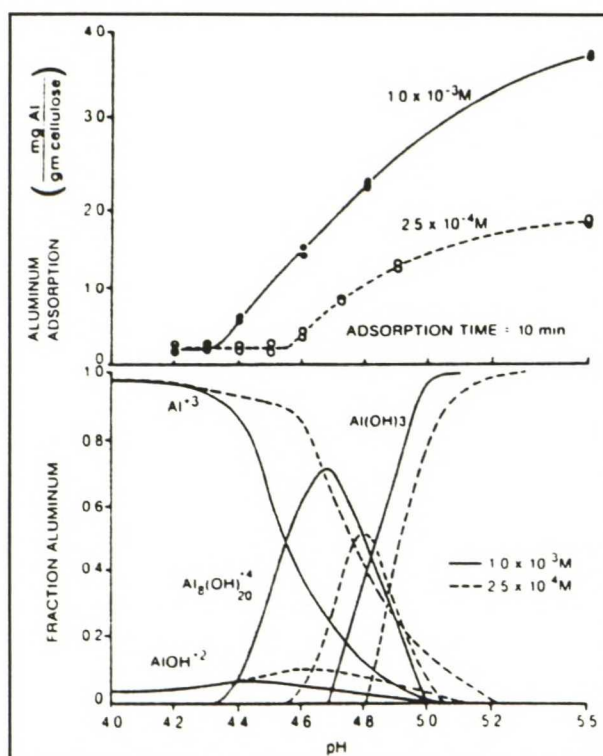
Kuva 6. Alumiinin eri esiintymismuotojen osuudet pH:n funktiona, $c(\text{Al}^{3+}) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ /16/.

Tiettyssä pH:ssa muodostuu kolloidinen alumiinihydroksidisakka /13, 14, 15/. Vaikka alumiinihydroksidin kaava kirjoitetaan varauksettomaan muotoon, sillä on heikohko positiivinen pintavaraus isoelektrisen pisteen (pH 8-9) alapuolella, koska kolloidisten hiukkasten pintaan adsorboituu positiivisesti varattuja hydrolyysituotteita /13/. Kuitenkin pintavaraus on pienempi kuin liukoisilla muodoilla ja lisäksi varaus pienenee ajan kuluessa /15/.

Sulfaatti-ionit samoin kuin eräät muutkin anionit liittyvät alumiinikomplekseihin, mutta sulfaatti-ioneja sisältävien kompleksien rakenteesta ja luonteesta on hyvin erilaisia käsityksiä /14/. Anionin taipumuksen liittyä kompleksiin on todettu vaikuttavan myös siihen pH:oon, jossa alumiinihydroksidisakka alkaa muodostua /16/. AlCl_3 -liuoksessa tämä pH on korkeampi kuin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -liuoksessa.

Erilaiset alumiinin kationiset muodot, kolloidit ja mikroflokkit adsorboituvat negatiivisille varautuneille pinnoille sähköstaattisella vuorovaikutusmekanismilla /13, 14/. Alumiinin adsorptio selluloosakuitujen pinnalle kasvaa voimakkaasti pH-välillä 4-5, kuva 7 /14/. Tämä kasvu

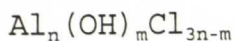
tapahtuu samassa pH:ssa kuin moniytimisten kompleksien muodostuminen. Eri alumiini-ionin esiintymismuotojen adsorptiot ovat hyvin erilaiset. Kolmenarvoisen kationin adsorptio on suhteellisen hidas ja riippumaton alumiinin konsentraatiosta. Moniytimisten kompleksien adsorptio on voimakas ja riippuu konsentraatiosta. Kolloidisten muotojen adsorptio on voimakkainta ja on myös konsentraatiosta riippuvainen.



Kuva 7. Alumiinin adsorptio selluloosakuitujen pinnalle sekä alumiinin esiintymismuotojen osuudet pH:n ja alumiinikonsentraation funktiona. Al^{3+} -lähde AlCl_3 /14/.

Natriumaluminaattia on käytetty osittain korvaamaan alunaa paperinvalmistussysteemissä, jolloin sulfaatti-ionin konsentraatio verrattuna alumiinin konsentraatioon pienenee /13, 14/. Lisäksi aluminaatin käytöllä voidaan nostaa vapaahartsiliimauksen pH:ta.

Polyalumiini(hydroksi)kloridiliuoksissa (PAC) moniyttimiset kompleksit ovat valmiiksi muodostuneina /8, 15, 17/. Polyalumiinikloridien yleinen kaava on seuraava:



missä m määräytyy sen mukaan, kuinka paljon kloridi-ioneista on korvautunut hydroksyyli-ioneilla verrattuna alumiini-kloridiin.

Polymeroitumisaste riippuu useista muuttujista, erityisesti hydroksyyli-ionikonsentraatiosta /17/. Tästä syystä PAC:ia luonnehditaan Al:Cl-suhteella tai emäksisyydellä (basicity)

$$\text{Basicity, \%} = \frac{[\text{OH}^-]}{3[\text{Al}^{3+}]} \cdot 100 \quad (13)$$

Koska PAC on esihydrolysoitua, se ei "imaise" hydroksyyli-ioneja systeemistä eikä pudota pH:ta samaan tapaan kuin esim. aluna /17/. Se säilyttää kationisen luonteensa alkaliselle pH-alueelle ja alumiinihydroksidikolloidin muodostuminen on hidasta.

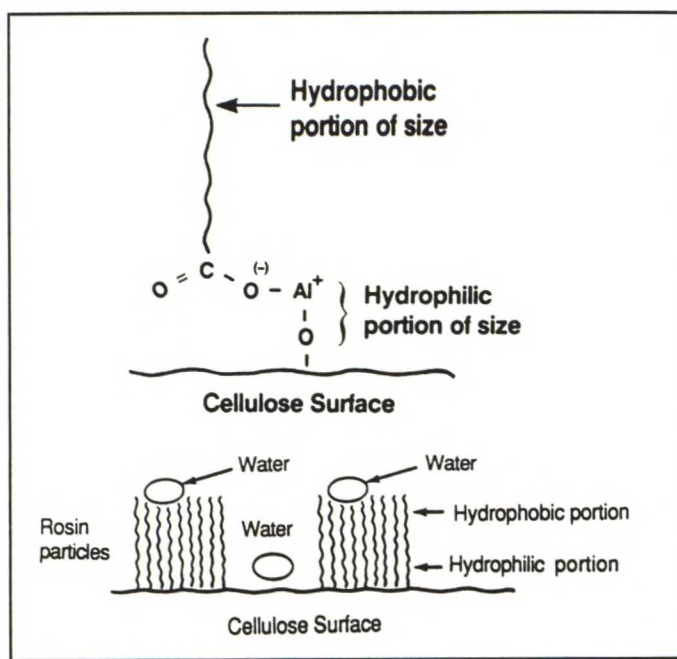
2.3.2 Hydrofobisuuden kehittyminen

Kun oletetaan, että hartsiliima (tai yleensä hydrofobiliima) ei synnytä liimausta peittämällä kuituja yhtenäisellä kalvolla, seuraavien ehtojen on toteuduttava /9, 10/:

1. Hartsin tulee levittyä tasaisesti paperiin.

2. Hartsin tulee suuntautua kuitujen pinnalla hydrofobointia parhaiten palvelevalla tavalla, eli hydrofiilinen pää kohti kuidun pintaa ja hydrofobinen pää ulospäin, kuva 8.

3. Hartsimolekyylien tulee sijoittua tarpeeksi lähelle toisiaan, jotta ne estävät vettä (tai muuta nestettä) pääsemästä kosketuksiin kuitujen kanssa, kuva 8.



Kuva 8. Hartsimolekyylien sijoittuminen ja oikea suuntautuminen kuidun pinnalla /9/.

Seuraavassa on esitetty liimauksen kehittyminen saippuoidulla ja vapaahartsiliimalla /18, 19, 20, 21/.

Saippuoitu hartsiliima

Veteen liukeneva hartsisaippua dissosioituu vedessä ns. resinaatti-ioniksi, joka reagoi alumiini-kationin kanssa muodostaen liukenemattoman alumiiniresinaattisakan. Osa hartsista muuttuu happamissa oloissa vapaaksi hartsihapoksi, joka muodostaa alumiiniresinaatin vasta paperikoneen kuivatusosalla. Alumiiniresinaattisakalla on positiivinen pintavaraus, koska sen pinnalle adsorboituu positiivisesti

varautuneita alumiini-ioneja. Sakka retentoituu negatiivisesti varautuneiden kuitujen pintaan elektrostaattisen attraktion ansiosta. Systemin pH-optimi on 4-4,6, jossa pääosa alumiinista on kahden- ja kolmen arvoisena ja alumiinin adsorptio kuitujen pintaan on vähäistä. Kuivatuksessa hartsi sulaa korkean lämpötilan vaikutuksesta ja leviää kuitujen pinnalle. Samanaikaisesti tapahtuvat kemiallinen uudelleen järjestäytyminen (orientaatio) ja resinaatin dehydratoituminen (olaatio) saavat aikaan liimauksen kehittymisen.

Vapaahartsidisersiöt

Vapaahartsipartikkelit eivät reagoi sulppuun lisättäessä alumiiniresinaattia muodostaen, vaan ne retentoituvat kuitujen pintaan kolloidisen alumiinihydroksidisakan (tai muun kationisen retentioaineen) avulla. pH-vaatimus on tällöin (alunaa käytettäessä) 4,8-5,5. Kuivatuksessa hartsi-partikkelit sulavat melko alhaisessa lämpötilassa (60-80 °C), leviävät kuitujen pinnalle ja muodostavat asteittain alumiiniresinaatin. Tämän jälkeen hartsimolekyylit ankkuroituvat ja orientoituvat kuitujen pintaan vedenkestävän esterisillan muodostuessa alumiiniresinaatin ja selluloosapinnan välille.

Gessin teorian /22, 23/ mukaan hartsi muodostaa useamman kuin yhdenlaisia sidoksia selluloosan kanssa. Osa sidoksista on jossain määrin pysymättömiä. Tämän hän perustaa mm. seuraaviin havaintoihin:

* Liiman on havaittu siirtyvän liimatuista arkeista liimaamattomiin.

* Hartsia on löydetty paperikoneen huuvasta.

* Kationisten polymeerien (jopa märkälujahartsien) on havaittu tehostavan vapaahartsiliimausta.

Gessin "strong bond/weak bond" teorian pääkohdat ovat seuraavat /9, 10, 23/:

1. Hartsin ja selluloosan välillä on useamman kuin yhdenlaisia sidoksia. Sidos voi olla yksinkertainen vetysidos tai se voi olla hartsin, selluloosan ja jonkin "välittäjän" tai "siepparin" (alumiini, kationinen polymeeri) välinen sidos.

2. Selluloosakuitujen ja hartsin välisissä sidoksissa on kahta päätyyppiä (joko "siepparin" välityksellä tai ilman):

a. Vahvat sidokset (strong bonds) ovat pysyviä, eivätkä hajoa kuivatusenergian vaikutuksesta. Tällainen sidos on esim. selluloosan, alumiinin ja hartsin välinen esterisidos.

b. Heikot sidokset (weak bonds) ovat pysymättömiä ja saattavat hajota kuivatuksessa. Tällaisia sidoksia saattaisivat olla eräät hartsin, alumiinin ja selluloosan muodostamat kompleksit tai hartsin, kationisen polymeerin ja selluloosan muodostamat kompleksit.

3. Hartsin leviämistä (migration) hallitsee hartsin höyrynpaine. Toisin sanoen leviäminen tapahtuu todennäköisesti höyryfaasissa.

Saippuoitua liimaa käytettäessä syntyy tämän teorian mukaan kumpaakin sidostyyppiä /23/: Se osa hartsista, joka muodostaa välittömästi alumiiniresinaatin, muodostaa "strong bond"-tyyppisen sidoksen. Happamissa oloissa syntyvä

vapaahartsihappo retentoituu kuitujen pintaan ja kuivatusosalla höyrystyy, vaeltaa (leviää) ja muodostaa "weak bond"-komplekseja systeemin kationisten komponenttien kanssa. Vastaavasti vapaahartsidispersiota käytettäessä ei synny lainkaan varsinaisia alumiiniresinaatteja, vaan kaikki sidokset ovat kuivatusosalla syntyviä "weak bond"-sidoksia.

2.3.3 Liimaukseen vaikuttavia tekijöitä

Käytettäessä saippuoitua hartsia liiman hyvä sekoittuminen sulpun joukkoon ennen alunan lisäystä on tärkeää, koska alumiiniresinaatti ankkuroituu välittömästi eikä hartsin leviämistä juurikaan tapahdu kuivatuksen aikana /9, 10/. Vapaahartsidispersiota käytettäessä sekoittuminen ei ole yhtä kriittistä, koska leviämistä tapahtuu kuivatusosalla. Yleensä vapaahartsidispersioita käytettäessä aluna onkin parasta lisätä juuri ennen tai samanaikaisesti liiman kanssa /1, 12, 24/.

Pieni määrä kalsiumioneja kiertovedessä on eräissä tapauksissa osoittautunut edulliseksi /1/. Korkea kalsiumpitoisuus on kuitenkin haitallinen, koska tällöin erityisesti saippuoitua liimaa käytettäessä syntyvillä kalsiumresinaateilla ei ole yhtä hyvää hydrofoboivaa vaikutusta kuin alumiiniresinaatilla /1, 9/. Haittaa voidaan torjua lisäämällä myös saippuoitua hartsia käytettäessä aluna systeemiin ennen liimaa.

Pastaliimaus on verrattain tunteeton muille retentioaineille kuin alunalle /1/. Vapaahartsidispersioiden vaikutusta voidaan tehostaa huomattavasti sopivalla kationisella polymeerillä, kuten polyakryyliamidilla tai kationisella tärkkelyksellä /1, 8, 9, 25/. Jopa kationisten märkäluja-hartsien on todettu tehostavan liimausta.

Korkea lämpötila haittaa hartsiliimausta /1, 12, 24/. Täyteaineet häiritsevät enemmän vapaahartsiliimausta kuin saippuoidulla hartsilla suoritettavaa liimausta /1/. Karkeasti voidaan todeta, että valkaisuamaton sulfaattimassa liimautuu selvästi helpommin kuin valkaistu sulfaattimassa tai mekaaninen massa. Sulfaattimassojen kohdalla tärkeimpiä syitä liimautuvuuseroihin lienevät valkaisuamattoman massan suurempi ligniinipitoisuus ja myös siitä johtuva suurempi negatiivinen pintavaraus (luku 5).

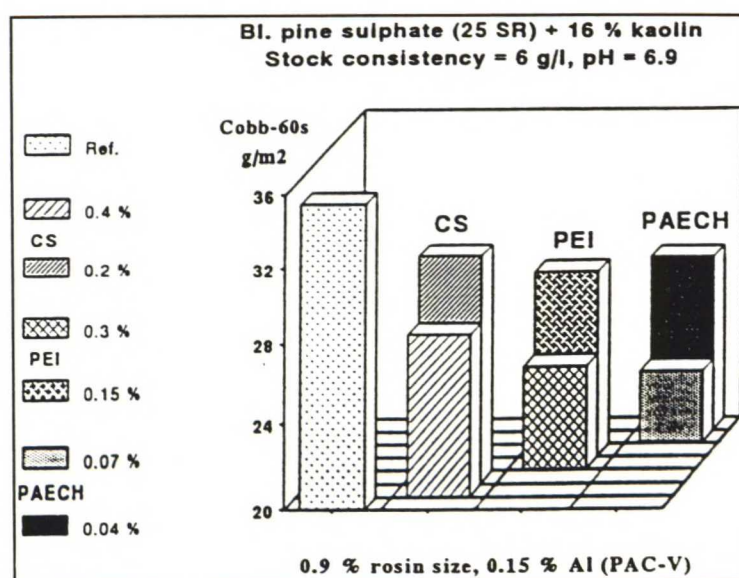
2.3.4 Hartsiliimaus neutraalissa pH:ssa

Eräissä tapauksissa halutaan käyttää hartsiliimausta neutraalissa pH:ssa synteettisten liimojen sijasta. Hartsiliimaus toimii myös happamalla alueella, joten tarvittaessa voidaan joustavasti siirtyä happamasta paperinvalmistuksesta neutraaliin ja päin vastoin /2, 17/. Toisaalta valmistettaessa MG-paperia jenkkisylinterikoneella saattaa synteettinen AKD-liima tehdä paperirainan niin liukkaaksi, että tarttuvuus jenkkisylinteriin huononee /2, 15/. Toinen AKD:n ongelma on liimauksen hidas kehittyminen. Jos halutaan liimauksen kehittyvän riittävästi ennen paperirainan saapumista päällystysyksikölle tai liimapuristimelle, hartsiliimaus voi olla parempi vaihtoehto.

Vapaahartsidispersioita voidaan käyttää perinteistä hartsiliimausta huomattavasti korkeammassa pH:ssa /2, 8, 12, 24/. Tällöin myös kalsiumkarbonaattia voidaan käyttää täyteaineena. Liimaus toimii jopa lievästi alkalisisissa oloissa, mutta tällöin liiman ja alumiinin lähteen (PAC) kulutus kasvaa helposti. Taloudellisesti liimaus voidaan suorittaa hieman neutraalin pH:n alapuolella.

Lähellä neutraalia pH:ta PAC:n käyttö alumiinin lähteenä on osoittautunut edulliseksi, koska se ei pudota systeemin pH:ta kuten aluna ja koska se säilyttää kationisuutensa neutraalissa pH:ssa. Eräässä tutkimuksessa /8/ todettiin alunan ja PAC:n toimivan vapaahartsiliimauksessa käytännöllisesti katsoen yhtä hyvin, kun pH oli alle 6. Käytettäessä PAC:ia alhaisessa pH:ssa pH:n säätöön oli käytettävä mineraalihappoa. pH:n noustessa aluna ei pystynyt enää sitomaan hartsia, kun taas PAC oli käyttökelpoinen vielä pH:ssa 7,3, vaikkakin sekä liiman että PAC:n kulutus kasvoi selvästi. Toisaalta myös erilaisten PAC:ien kyvyssä toimia liimauksessa havaittiin suuria eroja ja nämä erot korostuivat pH:n noustessa. Käyttämällä kationista polymeeria kuten esim. kationista tärkkelystä, polyetyleeni-imiiniä tai polyamidiepikloorihydriiniä pystyttiin parantamaan liimauksen tehokkuutta huomattavasti, kuva 9.

Kationinen vapaahartsidispersio retentoituu kuitujen pinnalle ilman alunaa tai mitään muutakaan retentioainetta (esim. kationista tärkkelystä) /12/. Näin alumiinia tarvitaan vain pieni määrä alumiiniresinaatin muodostamiseen. Kationisella hartsilla pystytään (taloudellisesti) liimaamaan pH:ssa 6,5 käyttäen alunaa varsinkin, kun alunan viive korkeassa pH:ssa pidetään lyhyenä.



Kuva 9. Kationisten polymeerien vaikutus vapaahartsiliimaukseen /8/.

CS Kationinen tärkkelys
PEI Polyetyleeni-imiini
PAECH Polyamidiepikloorihydriini

2.4 Synteettiset liimat neutraalissa ja alkalisessa paperinvalmistuksessa

Neutraaliin tai lievästi alkaliseen paperinvalmistukseen siirtyminen tuo mukanaan seuraavia etuja /1, 26/:

- * Kalsiumkarbonaatin käyttö täyteaineena (ja päällystepigmenttinä) on mahdollista. Kalsiumkarbonaatti on suhteellisen halpa ja tietyiltä ominaisuuksiltaan hyvä pigmentti.

- * Paperin "säilyvyys" paranee.

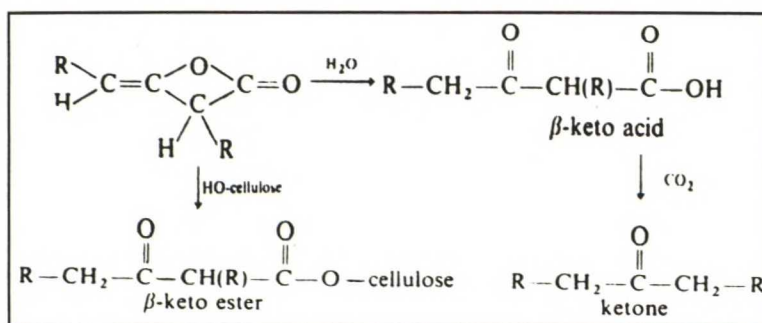
- * Paperikoneen ja putkistojen korroosio pienenee.

- * Paperin lujuusominaisuudet paranevat, koska kuitujen turpoaminen lisääntyy korkeassa pH:ssa.

Synteettisiä hydrofobiliimoja kehitettäessä on tavoitteen ollut kehittää molekyyli, joka reagoi kuidun pinnan hydroksyyli-ryhmien kanssa muodostaen kovalenttisen sidoksen /26/. Näin hydrofobiset ryhmät kiinnittyvät pysyvästi kuidun pintaan orientoituneina, jolloin liimaus saavutetaan erittäin pienillä lisäysmäärillä. Käytettävältä aineelta vaaditaan hyvää stabiiliutta vedessä (toimitetaan stabiloituina dispersioina) ja hyvää reaktiivisuutta kuidun kanssa. Nämä ominaisuudet ovat osittain toisensa poissulkevia, joten stabiilisuuden ja reaktiivisuuden välillä joudutaan käytännössä tekemään kompromissi. Lisäksi molekyylin fysikaalisten ominaisuuksien on mahdollistettava diffuusio ja "leviäminen" kuivatuksen aikana. Kaksi kaupallisesti menestyneintä synteettistä hydrofobiliimatyyppiä, alkyylidiketeenidimeerit (AKD) ja alkyloitu meripihkahappoanhydridi (ASA), ovat stabiilisuuden ja reaktiivisuuden suhteen toistensa vastakohtia. AKD:lla on hyvä hydrolyyttinen stabiliteetti, mutta reaktiivisuus selluloosan kanssa on suhteellisen heikko alhaisissa lämpötiloissa. ASA:n ominaisuudet ovat päinvastaiset.

2.4.1 Alkyylidiketeenidimeerit (AKD)

Alkyylidiketeenidimeerien kehittäminen paperin hydrofobiliimaukseen oli seurausta 1940-luvulla tapahtuneesta perustutkimuksesta, jossa huomattiin diketeenin pystyvän liittymään hydroksyyli-ryhmien, erityisesti selluloosan kanssa /26/. 1950-luvulla kehitettiin ensimmäiset käytännön sovellutukset paperin hydrofobiliimaukseen. AKD:n uskotaan muodostavan kovalenttisen, β -ketoesterisidoksen selluloosan hydroksyyli-ryhmien kanssa sekä mahdollisen hydrolyysituotteen, β -ketohapon, kuva 10.



Kuva 10. AKD:n reaktiot selluloosan ja veden kanssa, $R = C_{14}H_{29} - C_{18}H_{37}$ /26/.

AKD:t ovat kiinteitä, vahamaisia aineita, joiden sulamispiste on noin $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ /26/. AKD-liimat dispergoidaan veteen käyttäen kationista polymeeria, tavallisesti kationista tärkkelystä. Polymeerin kationisuusaste vaihtelee eri tuotteissa ja dispersion kuiva-ainepitoisuus on 6-20 %. Dispersio saattaa sisältää myös pienen määrän retentioainetta tai pinta-aktiivista ainetta. Dispergoitujen partikkelien koko on $0,4\text{--}2,0\text{ }\mu\text{m}$. Tyypillinen liimamäärä on 0,05-0,20 % kuitumäärästä puhdasta AKD:ta. Retention uskotaan tapahtuvan heterokoagulaationa kationisten liimapartikkelien tarttuessa negatiivisesti varattuun kuitupintaan. Paras retentio saavutetaan neutraalissa pH:ssa.

AKD-liimauksen tehokkuus riippuu hiilivetyketjun pituudesta /26/. Hiiliatomien lukumäärän kasvaessa kahdeksasta neljääntoista liimaustehokkuus kasvaa. Hiiliketjun kasvamisella vielä pidemmäksi ei ole enää suurta vaikutusta liimaustehokkuuteen /27/.

Lindström on tutkinut AKD-liimauksen mekanismia käyttäen ^{14}C :tä sisältävää AKD:ta /28, 29, 30, 31/. Liimausta ei havaittu ennen kuin AKD reagoi kemiallisesti selluloosan

kanssa. Kuitenkin reagoimattoman AKD:n todettiin toimivan liimausta edistävästi, jos kuitujen pinnalla on pieni määrä reagoanutta AKD:ta. Reagoanut AKD on kuitenkin huomattavasti tehokkaampi kuin reagoimaton. Laboratorio-olosuhteissa ei havaittu AKD:n hydrolysoitumista paperinvalmistuksen aikana. HCO_3^- -ionilla ja polyamidiamiiniepikloorihydriinihartsilla havaittiin voimakas katalyyttinen vaikutus AKD:n ja selluloosan väliseen reaktioon. Lisäksi havaittiin voimakas synergistisen vaikutus, mikäli molemmat lisäaineet olivat läsnä rainanmuodostuksessa.

Bottorffin tutkimuksissa saatiin lisävahvistusta sille, että AKD todella muodostaa β -ketoesterin selluloosan kanssa /32/. Samalla todettiin hydrolyysituotteen, β -ketohapon, ja sen kalsiumsuolan olevan erittäin tehottomia hydrofobiliimausaineita. Tosin niitä todettiin muodostuvan erittäin vähän.

Tärkeimpiä AKD:lle tyypillisiä ominaisuuksia on liimauksen kehittyminen vasta kuivatuksen jälkeen rullassa /26/. Liimauksen kehittymiseen saattaa kulua 10 päivää ja lopullinen liimaustaso riippuu kuivatuslämpötilasta. Myös varastointilämpötila vaikuttaa liimauksen kehittymisnopeuteen.

Tärkeimpiä AKD-liimaukseen vaikuttavia prosessimuuttujia ovat pH ja kuivatusolosuhteet /27/. Rainan kuivattaminen erittäin kuivaksi esim. ennen liimapuristinta nopeuttaa liimauksen kehittymistä, mutta silti suuri osa siitä tapahtuu vasta rullassa. AKD-liimoja käytetään pH-alueella 6-9, mutta ne ovat tehokkaimmillaan alueen yläpäässä. Alunalla on todettu haitallinen vaikutus, joka johtuu vain osittain alhaisesta pH:sta /26/. Yleisesti ottaen valkaisuomattomien

sellujen liimaus on helpompaa kuin valkaistujen. Täyteaineet lisäävät tavallisesti AKD:n tarvetta, sillä täyteainepartikkelin pintaan adsorboitunut AKD ei pysty reagoimaan tämän pinnan kanssa /26/.

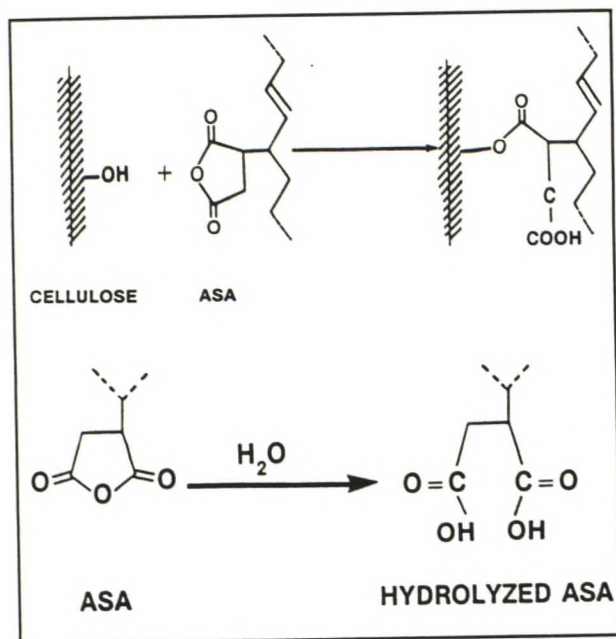
AKD-liimaa saatetaan lisätä myös pintaliimatärkkelyksen joukkoon, jolloin hydrofobiliimaa saadaan lisättyä erityisesti paperin pintakerrokseen /26/. Yleensä AKD:ta ei lisätä pintaliimaan korvaamaan massaliimausta, vaan tehostamaan sitä.

2.4.2 Alkylöidun meripihkahapon anhydridi (ASA)

ASA:n kehittäminen paperin hydrofobiliimaksi tapahtui 1970-luvulla /26/. Samoin kuin AKD, ASA reagoi selluloosan ja veden kanssa, kuva 11. Mahdollisesti ASA reagoi myös emulgointiin käytetyn tai muun systeemissä olevan tärkkelyksen kanssa tavalla, joka edistää liimausta /33/. ASA on melko reaktiivinen ja liimaus kehittyy nopeasti ilman lämpökäsittelyä. Alkeenin kaksoissidoksen paikka on tärkeä, sillä ketjun keskellä sijaitseva kaksoissidos on tehokkaampi kuin ketjun päässä sijaitseva.

Kaupallisten anhydridien valmistuksessa käytettävissä alkeeneissa on tavallisesti 16-18 hiiliatomia /26, 33/. Anhydridin teho laskee, jos alkeenin hiiliketjun pituus on vain 14. Jos hiiliatomeja on yli 20, anhydridi on kiinteässä muodossa huoneenlämmössä, joten sitä ei voi emulgoida. Emulgointi tapahtuu paperitehtaalla. Emulgoinnissa pyritään partikkelikokoon 1-2 μm . Stabilointiin käytetään tavallisesti kationista tärkkelystä. Emulsion tärkkelyspitoisuus on tavallisesti 1-2 % ja tärkkelyksen ja ASA:n suhde 3:1.

Vesiemulsiossa oleva ASA hydrolysoituu varsin nopeasti /26/. Korkea lämpötila ja pH kiihdyttävät hydrolyysiä. Tästä syystä varastointiaika emulgoinnin ja käytön välillä tulee pitää mahdollisimman lyhyenä sekä säilytyslämpötila ja -pH mahdollisimman alhaisina.



Kuva 11. ASA:n reaktiot selluloosan ja veden kanssa /33/.

Dikarboksyylihappo, kuten ASA:n hydrolyysituote haittaa liimausta /26, 34/. Todennäköisesti myös paperiin jäävä reagoimaton jäännös-ASA hydrolysoituu hitaasti dikarboksyylihapokseen huonontaan liimausta. Siksi on tärkeää saada mahdollisimman suuri osa ASA:sta reagoimaan selluloosan kanssa.

Tutkimukset ^{14}C :ta sisältävällä ASA:lla ovat osoittaneet, että liimaus kehittyy ilman lämpökäsittelyäkin /26, 34/. Kuitenkin esim. kuivatuslämpötila vaikuttaa liimauksen kehittymisnopeuteen /34/. Joka tapauksessa liimaus kehittyy nopeasti ja riittävä liimaus saavutetaan ennen paperinrainan saapumista liimapuristimelle /33/.

Tutkittaessa pH:n vaikutusta ASA-liimaukseen on todettu HST-arvon olevan korkeimmillaan pH:ssa 7 ja matalimmillaan pH:ssa 11 retentoituneen liimamäärän ollessa sama /26/. pH:ssa 4 liimaus oli lievästi huonompi kuin pH:ssa 7. Selitykseksi esitettiin vastaavia eroja ASA:n hydrolysoitumisnopeudessa.

ASA on lisättävä systeemiin siten, että kontaktiaika massan kanssa on mahdollisimman lyhyt /26/. Hyvä liiman ja hienoaineen retentio (hienoaineeseen adsorboituu merkittävä osa liimasta) ovat tärkeitä, jotta hydrolysoitunutta liimaa ei kerääntyisi kiertovesiin. Hydrolysoitunut ASA aiheuttaa kiertovesisysteemissä helposti pihka- ja saostumaongelmia ilmeisesti niukkaliukoisten kalsiumsuolojen syntymisen seurauksena. Pieni alunamäärä saattaa estää saostumien syntymistä. Pienen alunalisäyksen on todettu myös parantavan ASA-liimauksen tehokkuutta /35, 36/.

3 MÄRKÄLUJALIIMAUS

Paperin kastuessa vesi purkaa kuitujen välisiä sidoksia (van der waals, vetysidos) ja turvottaa kuituja /3/. Tällöin paperi menettää suurimman osan (veto)lujuudestaan. Märkälujaliimoilla lisätään paperin lujuutta kosteissa olosuhteissa tai paperin kastuessa. Märkälujuuutta testataan tavallisesti määrittämällä kastellun paperin veto- tai puhkaisulujuus (SCAN-P 20:67). Myös repäisyjujuus tai hankauskestävyys saatetaan määrittää. Paperin käyttötarkoituksesta riippuvat esim. käytettävän nesteen laatu, pH, lämpötila, ionivahvuus ja kontaktiaika. Märkälujuuus ilmaistaan usein suhteellisenä märkälujuuutena prosentteina kuivalujuudesta. Märkälujan paperilaadun rajana pidetään usein 15 %:n suhteellista märkälujuuutta. Toisaalta märkälujaliimoilla voidaan saavuttaa jopa yli 50 % suhteellinen märkälujuuus. Märkälujan paperin käyttötarkoituksesta riippuu, kuinka kauan märkälajuuden halutaan kestävän. Käsittelemätön paperi menettää lujuutensa muutamassa sekunnissa sen kyllästyessä vedellä. Eräät märkälujaliimat hidastavat lujuuden menetystä, toiset säilyttävät märkälajuuden enemmän tai vähemmän pysyvästi. Tavoiteltu märkälajuuden pysyvyys riippuu paperin käyttötarkoituksesta /37/. Esimerkiksi säkkipaperilta vaaditaan pitkäaikaista märkälujuuutta kosteissa varastointiolosuhteissa ja pehmopapereilta suhteellisen lyhytaikaista märkälujuuutta.

Märkälujasidosmekanismi voidaan jakaa seuraavalla tavalla /38, 39, 40/:

1. Märkälujaliima adsorboituu selluloosakuitujen pintaan, missä se reagoi itsensä kanssa ja muodostaa paperin kuivussa vedenkestävän verkoston (homo-crosslinking). Kun paperin joutuu uudestaan kosketukseen veden kanssa, verkosto rajoittaa selluloosan turpoamista ja hydratoitumista ja näin osa alkuperäisestä märkälujuudesta säilyy.

2. Märkälujaliima muodostaa vedenkestäviä sidoksia kuitujen kanssa (co-crosslinking). Kovalenttisen sidoksen voidaan olettaa antavan pysyvämmän märkälujuuden kuin ionisidoksen.

Yleisimmät märkälujaliimat ovat vesiliukoisia synteettisiä hartseja /3/. Hartsit ovat yleensä kationisia adsorption helpottamiseksi.

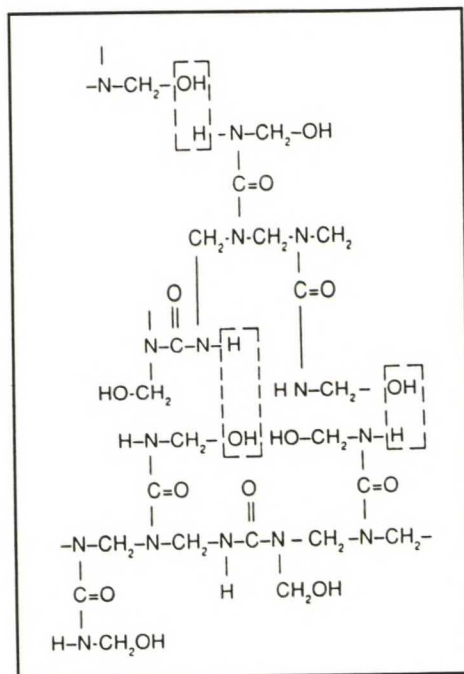
3.1 Urea-formaldehydihartsit (UF)

Urea-formaldehydihartsit (UF-hartsit) ovat ureasta ja formaldehydistä valmistettuja polymeereja /3/. Modifioimalla natriumbisulfiittia tai glysiiniä saadaan aikaan anioninen, vesiliukoinen polymeeri, jota ennen käytettiin märkälujaliimana saostamalla se alunalla kuidun pintaan. Edelleen modifioimalla esim. dietyleenitriamiinilla saadaan kationinen hartsi.

Kuvassa 12 on esitetty UF-hartsin perusrakenne sekä yhden polymeeriketjun metylolin reaktio toisen polymeerin tyypeen sitoutuneen vetyatomin kanssa (Homo-crosslinking) /3/. Tällöin muodostuu vedenkestävä kolmiulotteinen verkosto, joka suojelee kuitujen välisiä sidoksia sekä estää hydratoitumista ja turpoamista paperin kastuessa.

UF-hartsit toimitetaan tavallisesti 25-35 %:n vesiliuoksena /3/. Varastoinnin aikana hartsi polymeroituu ja verkkoutuu, jolloin liuoksen viskositeetti kasvaa ja lopulta saattaa muodostua käyttökelvoton geeli.

Paperikoneella UF-hartsin verkkoutuminen kiihtyy lämpötilan kohotessa (kuivatusosalla) ja erityisesti alhaisessa pH:ssa /3/. Esimerkiksi pH:issa 4,5 ja 5,5 saavutetaan sama märkälujuustaso, mutta pH 5,5 vaatii huomattavasti pidemmän ajan.



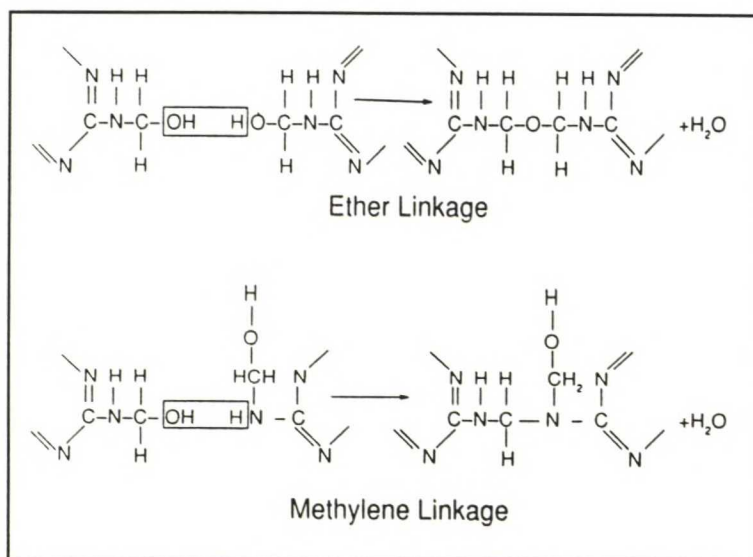
Kuva 12. UF-hartsin verkkoutuminen /3/.

3.2 Melamiini-formaldehydihartsit (MF)

Ensimmäiset paperin märkälujittamiseen soveltuvat melamiini-formaldehydihartsit otettiin käyttöön 1940-luvulla /3/. MF-hartsit valmistetaan melamiinista ja formaldehydistä, jolloin syntyy metylolimelamiineja. Parhaimmaksi näistä on osoittautunut trimetylolimelamiini (TMM). TMM:sta muodostetaan vesiliukoisia suoloja käsittelemällä sitä suolahapolla. Suolat polymeroituvat vesiliuoksessa kondensoitumalla,

jolloin syntyy positiivisesti varautuneita kolloidisia partikkeleja, jotka retentoituvat tehokkaasti kuituihin. Kondensoituminen tapahtuu muodostamalla eetteri- ja metyleenisidoksia, kuva 13.

MF-hartsia käytettäessä märkälukuus kehittyy vain lämmön vaikutuksesta /3/. Samaan tapaan kuin UF-hartsia se muodostaa kolmiulotteisen veteen liukenemattoman polymeeriverkoston (homo-crosslinking). UF-hartsiin verrattuna MF-hartsilla aikaansaadaan parempi märkälukuus käytettyä hartsimäärää kohti sekä parempi märkälukuuden pysyvyys. Toisaalta MF-hartsia on kalliimpaa. MF-hartsia vaatii happamat olosuhteet toimiakseen parhaalla mahdollisella tavalla.



Kuva 13. MF-hartsin verkkoutuminen /3/.

3.3 Polyamidiepikloorihydriinihartsit (PAE)

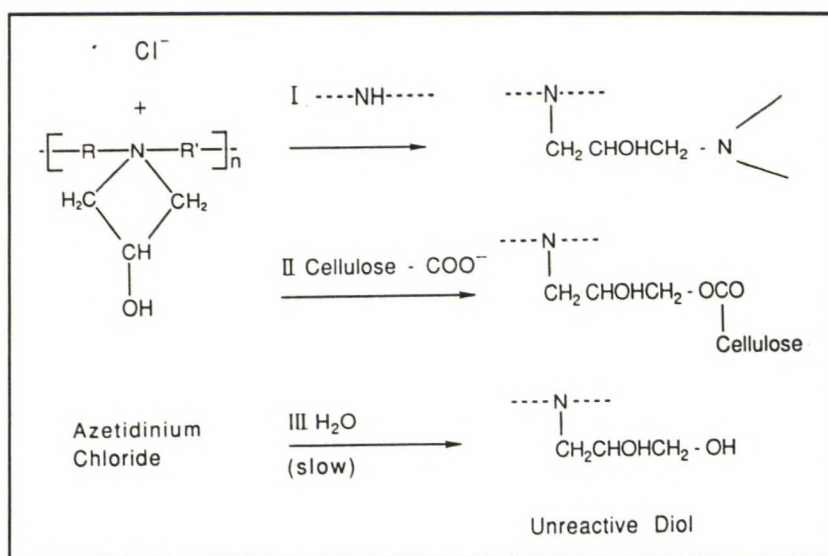
Polyamidiepikloorihydriinihartsit (PAE) kehitettiin 1960-luvulla, kun tarvittiin neutraaliin ja alkaliseen paperinvalmistukseen soveltuva märkälujaliima /3/. PAE-hartsin valmistuksessa vesiliukoisen polyamidin sekundääriset amiiniryhmät alkyloidaan epikloorihydriinillä. Tällöin muodostuvista tertiäärisistä aminokloorihydriiniryhmistä syntyy edelleen 3-hydroksiazetidiiniryhmiä, jotka vastaavat hartsin reaktiivisuudesta ja kationisesta luonteesta. Azetidiiniryhmä reagoi hitaasti veden kanssa muodostaen ei-reaktiivisen diolin. Kloridi-ionit ja geeliintymisen estämiseksi suoritettava hapotus tekevät PAE-hartsista syövyttävän.

Hartsin kuivuessa paperissa hydroksiazetidiiniryhmät voivat reagoida kahdella tavalla /3/, kuva 14:

1. Reaktio toisen molekyylin amiiniryhmän kanssa (homo-crosslinking)
2. Reaktio kuitujen karboksyyliiryhmien kanssa (co-crosslinking)

On osoitettu, että käsiteltäessä PAE:lla erilaisia kuitumateriaaleja ja valmistettaessa tästä liimaamattomia arkkeja, joilla on hyvin laaja skaala kuivalujuudessa, suhteellinen märkälujuus on aina samanlainen /39/. Tämän perusteella kuitumateriaali ei ole suoraan osallisena märkälujuuden kehittymiseen johtavissa reaktioissa. On myös osoitettu, että käytettäessä suurta PAE-lisäystä käsiarkkien valmistuksessa märkä- ja kuivalujuuksien kasvu riippuu massan jauhatuksesta samalla tavalla kuin on tyypillistä muille homo-crosslink-sidoksia muodostaville hartseille. Aikaisemmassa tutkimuksessa /41/ käytettiin metyyli- β -glukosidia selluloosan anhydroglukoosiryhmien mallina,

jolloin PAE ei reagoanut merkittävästi hydroksyyli ryhmien kanssa tyypillisissä paperikoneen kuivatusolosuhteissa. Tämä malli ei ottanut huomioon, että kuitujen selluloosassa ja hemiselluloosassa on hydroksyyli ryhmien lisäksi huomattava määrä karboksyyli ryhmiä. Espy ja Rave /40/ totesivat, että PAE reagoi ensimmäisenä selluloosan kanssa muodostaen esterisidoksia kuitujen karboksyyli ryhmien kanssa ja reagoi sen jälkeen itsensä kanssa sen sijaan että reagoisi kuitujen hydroksyyli ryhmien kanssa. Wågberg ja Björklund ovat todenneet, että selluloosakuitujen karboksyyli ryhmäpitoisuus vaikuttaa PAE:n adsorptioon /42/. Lisäksi FTIR-tutkimuksella (Fourier transform infrared spectroscopy) saatiin todisteita esterisidoksesta PAE:n ja karboksyyli ryhmien välillä.



Kuva 14. PAE-hartsin reaktioita /3/.

PAE:n ja CMC:n (karboksimeetyliselluloosan) välillä on havaittu synergia, minkä johdosta niitä käytetään usein yhdessä /3/. Käyttämällä CMC:tä tai muuta sopivaa anionista polymeeria saavutetaan parempi kuiva- ja märkälujuus. Tämä voidaan selittää seuraavasti: suurta PAE-annosta käytettäessä PAE:n retentio huononee, koska massan anioniset kohdat

(karboksyyliiryhmät) täyttyvät ja lopulta saavutetaan piste, jossa kuidut ovat kationisia. Anionisen CMC:n lisäys parantaa PAE:n retentiota. CMC:n toimintamekanismi on monimutkainen, mutta sitä voidaan kuvata seuraavasti: CMC/PAE-suhteen ollessa optimaalinen CMC muodostaa PAE:n kanssa neutraalin tai lievästi kationisen kompleksin. Jos optimisuhde (0,4-1,0) ylitetään kompleksi on anioninen ja adsorptio heikko.

PAE-hartseja käytetään tavallisesti pH-alueella 6-8, mutta kohtuullinen tehokkuus saavutetaan alueella 5-9 /3/. pH:n lasku aiheuttaa kaksi PAE:n tehokkuutta heikentävää seikkaa:

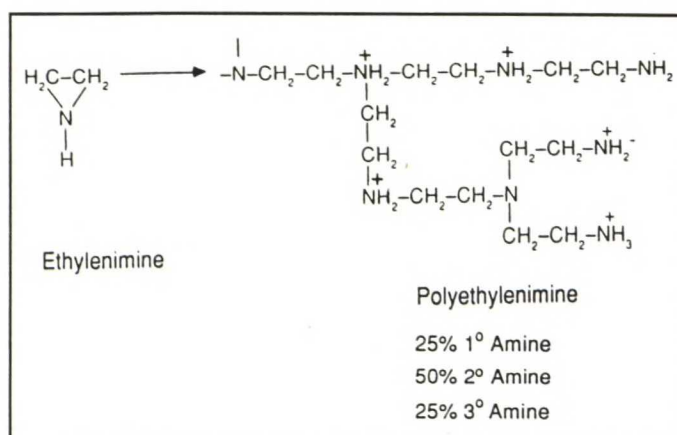
1. PAE:n adsorptio ja reaktio kuitupinnan kanssa heikentyvät, koska pienempi osa massan karboksyyliiryhmistä dissosioituu.

2. Dunlop-Jonesin mukaan /3/ PAE:n sisältämät tertiääriset amiiniryhmät menettävät varauksensa alhaisessa pH:ssa. Näin ei kuitenkaan tapahdu, vaan päinvastoin tertiääriset amiiniryhmät saavat kationisen varauksen alhaisessa pH:ssa vastaanottaessaan vetyionin. Tämä tekee PAE:n liian kationiseksi systeemin toiminnan kannalta ja mahdollisesti vaikeuttaa azetidiini- ja amiiniryhmien välistä reaktiota.

PAE-hartsin märkälujuuutta kehittävät reaktiot tarvitsevat tapahtuakseen lämpöä /3, 37/. Märkälajuuden kehittyminen riippuu lämmön määrästä ja lämmitysajasta. Märkälajuus ei täysin kehity paperikoneella, vaan "kypsyminen" jatkuu varastoinnin aikana. PAE:n muodostamat sidokset kestävät happamia ja lievästi alkalisia olosuhteita, joten märkälajuus on suhteellisen pysyvä.

3.4 Polyetyyleeni-imiini (PEI)

Polyetyyleeni-imiiniä (PEI) on käytetty paperiteollisuudessa 1940-luvulta lähtien /3/. PEI-molekyylin osittain haaroitunut rakenne on esitetty kuvassa 15.



kuva 15. PEI:n kemiallinen rakenne /3/.

PEI:n toimintamekanismi poikkeaa jossain määrin edellä mainituista märkälujaliimoista /3/:

1. Märkälujuus kehittyy ilman "kypsymistä".
2. Saavutettava märkälujuus on pienempi.
3. Pitkäaikaisessa kostutuksessa, erityisesti happamissa olosuhteissa, märkälujuus menetetään vähitellen.
4. PEI:n ja sellukuidun välille muodostuu osittain vedenkestävä ionisidos.

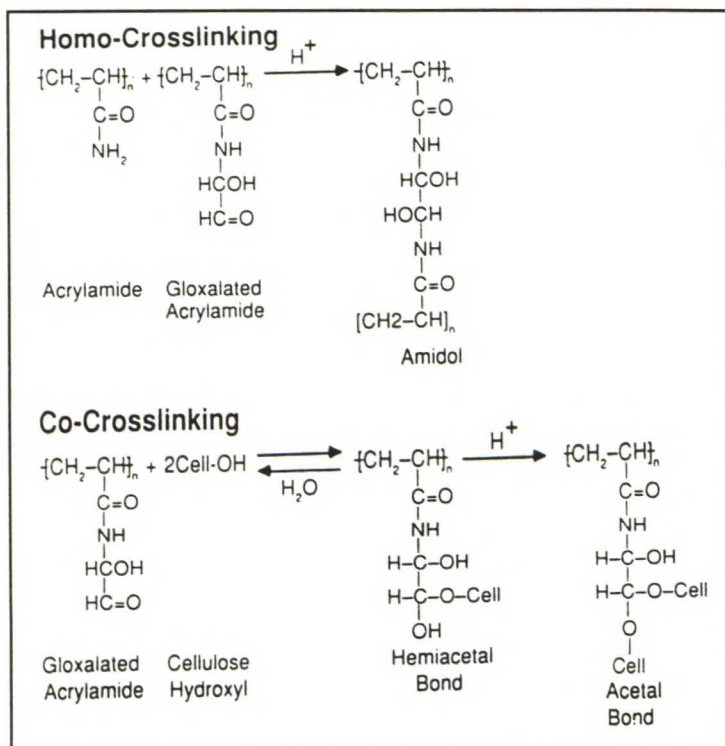
PEI sopii PAE-hartsien tapaan neutraaliin ja alkaliseen paperinvalmistukseen /3/. Sen retentio ja toiminta ovat parhaimmillaan pH-alueella 7-9. Kalleus ja märkälajuuden saavuttamiseen vaadittavan PEI-annoksen aiheuttama paperin kellertyminen ovat jarruttaneet sen yleistymistä.

3.5 Polyakryyliamidiglyoksaalit (PAM-G)

Polyakryyliamidiglyoksaalit (PAM-G) ovat olleet käytössä paperiteollisuudessa 1960-luvun lopulta lähtien /3/. Toisin kuin PAE-hartsit, PAM-G-hartsit kehittävät väli-aikaisen märkälajuuden ja toimivat myös kuivalujakemikaalina. Ne valmistetaan liittämällä PAM:iin glyoksaalia. PAM on tavallisesti akryyliamidin ja kvaternäärisen ammonium-monomeerin kationinen kopolymeeri.

Verkkoutumisen lisäksi glyoksaloitu PAM parantaa märkälajuutta muodostamalla kovalenttisia sidoksia kuitujen kanssa (co-crosslinking) /3/, kuva 16.

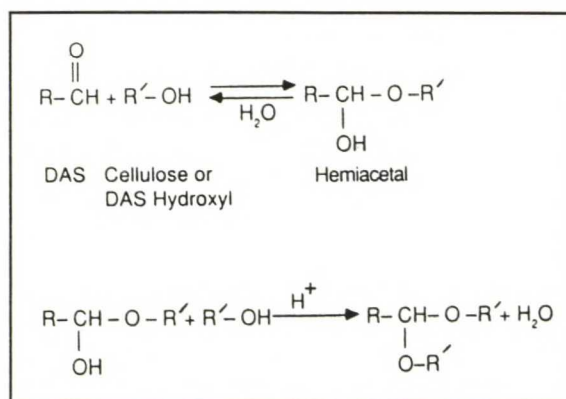
Reaktio selluloosan kanssa on nopea suhteellisen laajalla pH-alueella 4-8, mutta on nopein happamalla alueella 4-6 /5/. Märkälajuus saavutetaan lähes kokonaan paperikoneella.



Kuva 16. PAM-G:n reaktioita /3/.

3.6 Dialdehyditärkkelys (DAS)

Dialdehyditärkkelys (DAS) valmistetaan katkaisemalla tärkkelyksen glukoosirenkaat C-2 ja C-3 hiilien välistä perjodihapolla, jolloin ko. hiiliin muodostuvat aldehydiryhmit /3/. DAS modifioidaan edelleen liittämällä siihen joko kationisia tai anionisia ryhmiä /43/. DAS toimii märkälujaliimana sekä verkkoutumalla että muodostamalla asetaali- ja hemiasetaalisidoksia selluloosan hydroksyyli-ryhmien kanssa (co-crosslinking), kuva 17. Korkeassa pH:ssa syntyy pysymättömiä hemiasetaalisidoksia, matalammassa pH:ssa taas syntyy pysyvämpiä asetaalisidoksia. Tärkkelyspohjaisena aineena DAS toimii myös kuivalujaliimana. DAS:ia voidaan käyttää pH-alueella 4,5-6,5.



Kuva 17. DAS:n reaktioita
/3/.

3.7 Märkälujan hylkypaperin hajottaminen

Märkälujuus vaikeuttaa luonnollisesti hylkypaperin pulpperoointia. Lämpötilan nosto ja märkälujaliimasta riippuen joko pH:n nosto tai lasku helpottavat hajotusta /44/. Tilapäisen märkälujuuden antavilla liimoilla, kuten PAM-G:lla tai DAS:lla, märkälujitetun paperin hajottaminen ei yleensä tuota ongelmia. Sen sijaan PAE-hartsilla lujitettu hylkypaperi on hajotettava mieluummin heti sen syntymisen jälkeen, koska lopullisen märkälujuuden kehityttyä hajottaminen on vaikeaa.

UF- ja MF-hartseja käytettäessä lasketaan pulpperin pH alle kahteen ja nostetaan lämpötila 60-80 °C:een /44/. PAM-G:n ja DAS:n kohdalla lievästi alkaliset olosuhteet ja korotettu lämpötila helpottavat pulpperoointia. PAE:lla lujitettu paperi hajotetaan tehokkaimmin natriumhypokloriitilla neutraalissa pH:ssa ja suhteellisen alhaisessa lämpötilassa (50-60 °C). Hajotus voidaan kuitenkin suorittaa nostamalla pH yli 12:een lipeällä ja lämpötila 60-80 °C:een.

4 RETENTIOSYSTEEMIT

4.1 Retentio

Retentio eli massasulpun osasten erottumishyötysuhde paperirainaan voidaan ilmaista usealla tavalla. Kerta-retentio on perälaatikkomassan kiintoaineesta viiralle jäävä osuus /45, 46, 47/:

$$R_{kerta} = \frac{C_p - C_v}{C_p} \cdot 100 \% \quad (14)$$

missä

C_p on perälaatikkomassa sakeus

C_v on viiraveden sakeus

Kokonaisretentio on paperikoneen tuotannon (100 % kuiva-ainepitoisuudessa) suhde vastaavaan raaka-ainekulutukseen prosentteina ilmaistuna /45, 46, 47/. Retentio voidaan edelleen jakaa esim. kuituretentioon, hienoaineretentioon, täyteaineretentioon (tuhkaretentioon) ja liimaretentioon.

Kuituretentio on tavallisesti erittäin korkea, koska viira ja toisaalta muodostuva kuitumatto pystyvät mekaanisesti retentoimaan kuituja /47/. Hienoaineen ja täyte-aineiden mekaaninen retentio sen sijaan on niiden pienempien dimensioiden vuoksi huomattavasti pienempi /45, 46/. Retentioaineilla pyritään parantamaan hienoaineen ja täyteaineiden retentiota liittämällä niitä flokeiksi, jotka pystyvät retentoitumaan rainaan. Samalla vaikutetaan myös vedenpoistoon ja toisaalta rainan rakenteeseen, kuten formaatioon ja tiiveyteen. Esim. retentiokemikaalit yleensä parantavat vedenpoistoa ja toisaalta liiallinen kuitujen flokkautuminen huonontaa formaatiota.

Hienoaineen ja täyteaineiden kertaretention parantamisella saavutetaan seuraavia etuja /46, 47, 48, 49, 50/:

* Systeemin taloudellisuus paranee täyteaineiden ja myös kemikaalien, kuten kuiva- ja märkälujaliimojen, hydrofobiliimojen ja värien, häviöiden pienentyessä. Taloudellisuutta arvioitaessa on kuitenkin otettava huomioon myös retentiokemikaalien käytöstä johtuvat kustannukset. Erityisesti synteettisten hydrofobiliimojen kertaretentio on tärkeä, koska pyöriessään vesikierrossa ne hydrolysoituvat ja menettävät näin tehoa. Pienempien kemikaalihäviöiden seurauksena myös jätevesikuormitus pienenee.

* Puristinhuopien ja märkäviirojen kuluminen pienenee samoin kuin huopien tukkeutuminen.

* Systeemin puhtaanapito helpottuu ja mahdollisesti katkot vähenevät kasaumaongelmien vähentyessä.

* Vedenpoisto paranee.

* Rainan toispuoleisuus pienenee hienoaineen ja täyteaineiden z-suuntaisen jakauman tasoittuessa.

* Viiraveden ja edelleen perälaatikon sakeuden pienentyessä formaatio saattaa parantua.

* Lujuusominaisuudet saattavat parantua epäsuorasti esim. kuivalujaliiman (tärkkelyksen) retention parantuessa ja toisaalta parantuneen vedenpoiston salliessa jauhatustason nostamisen.

4.2 Retentiokemikaaleja

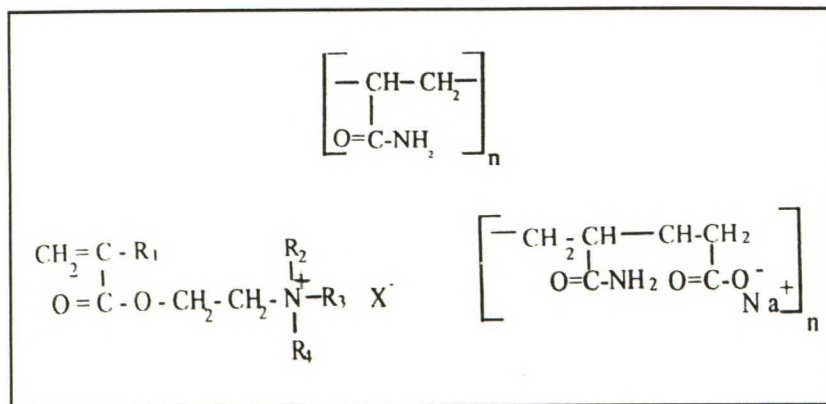
Tärkeimpiä epäorgaanisia retentioaineita ovat alumiiniyhdisteet, kuten aluna ja PAC /45, 46/. Retentioaineina tehokkaita ovat alumiinin polymeroituneet ja hydrolysoituneet muodot sekä kolloidinen $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Kationiset ja amfoteeriset modifioidut tärkkelykset ovat tärkeimpiä retentioaineena käytettäviä luonnonpolymeereja /45, 46/. Kationisina ryhminä on yleensä kvaternaarisia ammoniumemäksiä. Tärkkelyksellä on selvä kaksoisrooli, sillä se toimii sekä kuivalujaliimana että retentioaineena. Muista luonnonpolymeereista kationisia galaktomannaaneja (kasvimojoja) voidaan pitää retentioaineina, vaikkakin niitä ensisijaisesti käytetään kuivalujaliimoina.

Synteettiset orgaaniset retentioaineet ovat tavallisesti suuren molekyylimassan omaavia polymeereja ja ne sisältävät paljon hydrofiilisiä ryhmiä, jotka tekevät molekyylin vesiliukoiseksi /45, 46/. Toisaalta nämä anioniset, kationiset tai non-ioniset ryhmät toimivat ankkurointipisteinä, joilla molekyyli kiinnittyy massasulpun partikkeleihin.

Polyakryyliamidit (PAM) ovat eniten käytettyjä synteettisiä retentiopolymeereja paperiteollisuudessa /45, 46, 51/. Varaukseton homopolymeeri valmistetaan akryyliamidista vapaa radikaali-polymeroinnilla. Varaukselliset PAM:t valmistetaan joko akryyliamidin ja jonkun muun anionisen tai kationisen vinyylimonomerin kopolymeroinnilla tai modifioimalla non-ionista PAM:ia. Kationiset PAM:t ovat akryyliamidin ja akryylihapon kationisten johdannaisten, kuten akryylihapon

ja dialkyyliaminoetanolin esterien, kopolymeereja, kuva 18. Anioniset PAM:t valmistetaan joko kopolymeroimalla akryyliamidi ja natriumakrylaatti tai hydrolysoimalla PAM-homopolymeeri osittain. Polymeerin varaustiheys säädetään muuttamalla varauksellisen komponentin määrää polymeerissa. Esimerkiksi kationisia "lenkkejä" voi olla PAM-molekyyliketjussa 20-70%.



Kuva 18. Varaukseton PAM, eräs kationisen PAM:n valmistuksessa käytettävä monomeeri sekä eräs anioninen PAM /45/.

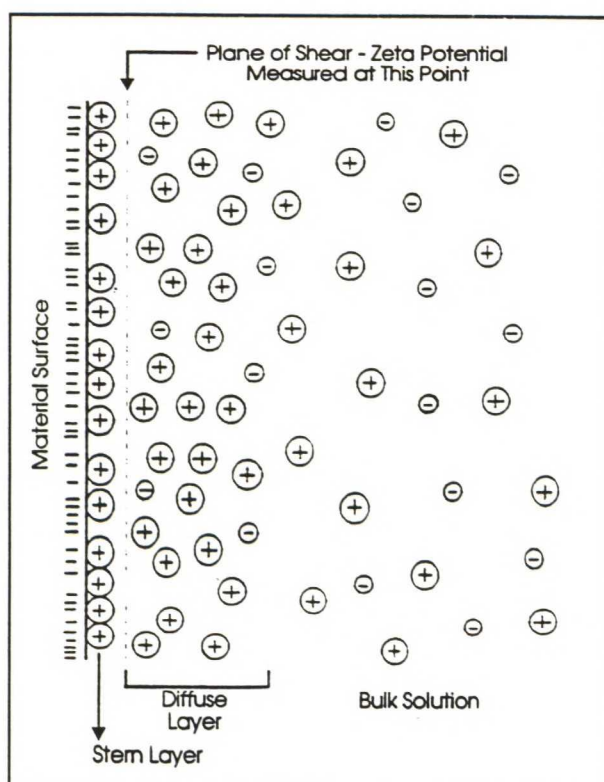
PAM:ien tehokkuus retentioaineena riippuu voimakkaasti molekyylimassasta /45, 46/. Varaustiheyden ollessa vakio tehokkuus tavallisesti paranee molekyylimassan kasvaessa. PAM:ien molekyylimassat ovat tästä syystä suuria ja vesiliuokset erittäin viskoottisia. Toimitus tapahtuu tästä syystä joko kuivana jauheena tai vesi-öljyemulsiona ja käyttöliuoksesta tehdään erittäin laimea.

Muista synteettisistä, kationisista retentioaineista mainittakoon PEI, polyamiinit ja polyamidoamiinit kuten PAE, polydiallylidimetyyliammoniumkloridi (polyDADMAC) sekä polyetyleenioksidi (PEO) /45, 46/. Esim. PEI:a ja polyDADMAC:a käytetään paitsi varsinaisina retentioaineina, myös anionisten häiriöaineiden kiinnityksineina.

4.3 Retentioaineiden toimintamekanismeja

Kolloidisten hiukkasten pintaan kehittyy vesiliuoksessa pintavaraus, joka yleensä on anioninen /45, 46, 47, 52, 53/. Varaus voi olla seurausta molekyylien tai ryhmien ionisoitumisesta hiukkasen pinnalla, ionien adsorboitumisesta hiukkasen pintaan (esim. polyfosfaatti-ionien adsorboituminen titaanidioksidipartikkelin pinnalle) tai sisäisistä kiderakennevirheistä. Varatun hiukkasen ympärille syntyy ns. sähköinen kaksoiskerros, joka koostuu lähellä hiukkasen pintaa sijaitsevasta, vastaioneista koostuvasta ns. Sternin kerroksesta, liukutasosta ja ns. diffuusista eli liukukerroksesta, kuva 19. Potentiaaliero hiukkasen pinnan ja nestefaasin välillä on ns. sähkökineettinen potentiaali. Käytännössä mitattava zetapotentiaali on potentiaaliero liukukerroksen yli. Kahden hiukkasen diffuusin kerroksen koskettaessa toisiaan syntyy sähköstaattinen repulsio, joka estää hiukkasia kasautumasta yhteen. Repulsio riippuu mm. liuoksen ionivahvuudesta ja hiukkasten sähkökineettisestä potentiaalista (zetapotentiaalista). Repulsio pienenee ionivahvuuden kasvaessa ja zetapotentiaalin pienentyessä.

Kun kationinen polyelektrolyytti syötetään massan joukkoon, se ensimmäiseksi pienentää sähkökineettistä potentiaalia (zetapotentiaalia) sallien partikkelien päästä lähemmäs toisiaan /45/. Tällöin jompikumpi seuraavassa esitetyistä flokkausmekanismeista on mahdollinen.



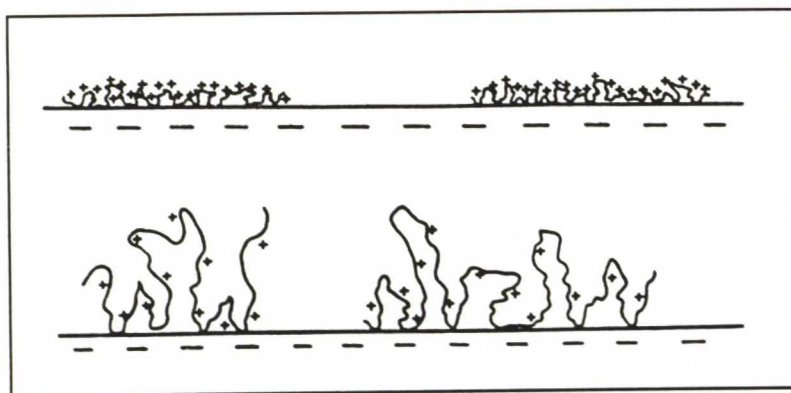
Kuva 19. Sähköinen kaksoiskerros hiukkasen pinnalla /52/.

Mosaiikin muodostus (patch charge flocculation)

(Kationiset) retentioaineet, joilla on suhteellisen suuri varaustiheys ja pieni molekyylimassa pyrkivät adsorboitumaan "tasomaisesti" lähelle partikkelin pintaa tai kokonaan siihen kiinni rekonformoituen nopeasti /45, 46, 47/, kuva 20. Kun lisäystaso on riittävän kaukana kyllästymispisteestä, pintaan muodostuu polymeerin peittämiä kationisia laikkuja muiden kohtien jäädessä anionisiksi. Flokkautuminen tapahtuu partikkelien eri varauksisten laikkujen välisten attraktiivoimien ansiosta.

Sillanmuodostus (bridging flocculation)

Retentiopolymeeri, jolla on pieni varaustiheys ja suuri molekyyliassa muodostaa adsorboituessaan "häntiä" ja silmukoita, jotka työntyvät pois pinnasta /45, 46, 47/, kuva 20. Näiden ulokkeiden rekonformoituminen on hidasta, joten ne todennäköisesti adsorboituvat toisen partikkelien pintaan muodostaen "sillan" partikkelien välille.



Kuva 20. Polymeerin adsorboituminen partikkelin pinnalle /47/.

Edellä mainituilla mekanismeilla muodostuneet flokit ovat rakenteeltaan erilaisia /45, 46/. Mosaiikin muodostuksella syntyneet flokit ovat yleensä tiiviimpiä ja pienempiä kuin silloittumalla muodostuneet. Flokkien rakenne vaikuttaa retention lisäksi myös vedenpoistoon ja formaatioon. Myöskin flokkien leikkausvoimien kesto on erilainen. Mosaiikin muodostuksella syntyneiden flokkien hajoaminen leikkausvoimien vaikutuksesta on osittain reversiibeli reaktio eli flokkautuminen tapahtuu uudelleen leikkausvoimien vaikutuksen lakattua. Silloittumalla tapahtuva flokkautuminen on sen sijaan irreversiibelimpi, sillä partikkelien väliset polymeeriketjut saattavat katkeilla leikkausvoimien vaikutuksesta.

Liuenneet ja kolloidiset anioniset häiriöaineet, kuten mekaanisen massan valkaisukemikaalijätteet tai päällystetyn hylyn komponentit, muodostavat komplekseja retentioaineiden ja muiden kationisten kemikaalien kanssa /53, 54/. Näin ne kuluttavat osan retentioaineista ja huonontavat liimojen retentiota. Anionisen häiriöaineen sitojilla pyritään sitomaan häiriöaineet toisiinsa ja rainaan retentiokemikaalien ja liimojen toiminnan tehostamiseksi.

Kationisten retentioaineiden yliannostustilanteessa kuitujen ja täyteainepartikkelien pinnat muuttuvat voimakkaan kationisiksi, jolloin systeemi stabiloituu ja jopa jo syntyneet flokit "uudelleendispergoituvat" /45, 46/. Tästä on seurauksena hieno- ja täyteaineretention sekä myös kationisten lisäaineiden retention huononeminen.

Massasulpusta voidaan mitata zetapotentiaali tai siihen osittain verrannollinen virtauspotentiaali sulpun varaustilan määrittämiseksi /52, 53, 54, 55/. Zetapotentiaali mitataan tavallisesti ns. elektroforeettiseen liikkuvuuteen perustuen. Näytteestä on yleensä suodatettava kuidut pois. Virtauspotentiaali mitataan nykyisin yleensä saattamalla näyte liikkeeseen näytekammiossa olevien elektrodien ohi edestakaisin liikkuvan männän avulla. Virtauspotentiaalimittauksessa on mahdollista käyttää myös kuituja sisältävää näytettä, jos sakeus on riittävän alhainen ($< 0,1 \%$). Erityisesti virtauspotentiaalimittaukseen voidaan liittää polyelektrolyyttititraus isoelektriseen pisteeseen (virtauspotentiaali 0), jolloin voidaan määrittää näytteen sisältä-

mien varausten kokonaismäärä (cationic demand, anionic demand). Anioninen näyte titrataan kationisella polyelektrolyytillä, kuten polyDADMAC:lla, ja kationinen näyte vastaa- vasti anionisella polyelektrolyytillä, kuten natriumpolyeteenisulfonaatilla (NaPES). Titraus voidaan suorittaa myös ns. kolloidititrauksena indikaattoria, kuten ortotoluidiinisistä käyttäen. Suorittamalla suodatus eri tavoin saadaan periaatteessa kuva eri jakeiden (kuidut/ täyteai- neet/ liuenneet aineet) varausten määrästä.

Massasulpun varaustilan seuraaminen on tarpeen toisaalta anionisten häiriöaineiden määrän seuraamiseksi ja häiriöai- neen sitojan annostuksen säätämiseksi ja toisaalta, koska maksimaalinen kertarententio saavutetaan varsinkin yksikom- ponenttisilla retentiosysteemeillä zetapotentiaalin (tai virtauspotentiaalin) ja myös varausten kokonaismäärän (cationic demand, anionic demand) ollessa lähellä nollaa (isoelektristä pistettä) /54, 55/.

4.4 Kaksikomponenttisysteemit

Kaksi polymeeria sisältävien kaksikomponenttisten reten- tiosysteemien kehittäminen oli seurausta lähinnä kasvaneista konenopeuksista ja edelleen suuremmista leikkausvoimista massasysteemissä ja perälaatikossa /56/. Toisen, tavallises- ti varaukseltaan vastakkaisen polymeerin lisäyksellä pyrittiin saamaan retentiosysteemille lisää leikkausvoimien kestävyyttä.

Kaksikomponenttisissa retentiosysteemeissä käytetään tavallisesti kationista ja anionista polymeeria /45, 46, 56, 57, 58/. Kationinen polymeeri, jolla on pieni molekyyli- massa ja suuri varaustiheys, lisätään yleensä ensin systeemiin ja se adsorboituu partikkelien pintaan muodostaen ankkurointi- pisteitä pitkäketjuiselle anioniselle polymeerille, joka toimii silloittajana. Kationisena komponenttina voi olla

esim. PEI, PAE, polyDADMAC tai alumiiniyhdiste. Anionisena komponenttina on tavallisesti anioninen PAM. Kaksikomponenttisyysjärjestelmästä on tavallaan kysymys myös silloin, kun kationista polymeeriä lisätään runsaasti systeemiin ensisijaisesti muussa tarkoituksessa kuin retentiokemikaalina (esim. PAE-hartsin märkälujaliimana) ja retentioaineena käytetään tällöin anionista polymeeriä (anioninen PAM) /45/.

Kaksikomponenttisen retentiosysteemin etuna pelkän kationisen polymeerin käyttöön verrattuna saattaa olla myös kyky antaa maksimaalinen retentio laajemmalla sulpun varaustila-alueella, joka käsittää niin lievästi anionisen kuin lievästi kationisen varauksen /55/.

PEO:n ja fenolihartsin muodostamaa kaksikomponenttisyysjärjestelmää on käytetty erityisesti sanomalehtipaperikoneilla /59/. Fenolihartsin lisätään massan joukkoon ensin ja se adsorboituu voimakkaasti muodostaen kiinnityspisteitä PEO:lle (vetysidos), joka toimii silloituskemikaalina. Toisen näkemyksen mukaan komponentit muodostavat vetysidosten avulla kolmiulotteisen verkostorakenteen, johon partikkelit "pyydystetään" mekaanisesti /60/.

4.5 Mikropartikkelisysteemit

Mikropartikkelisysteemit ovat kaksikomponenttisia retentiosysteemejä, joissa toinen komponentti on polymeerin sijasta kolloidinen partikkeli.

Tyypillistä piirteitä mikropartikkelisysteemeille (verratuna kaksikomponenttisysteemeihin) ovat /48, 50, 61/:

- * Osittain reversiibeli flokkulointi eli dispergoinnin jälkeen uudelleen flokkautuminen
- * Hyvä vedenpoisto sekä viiralla että puristuksessa
- * Suurempi rainan huokoisuus

Mikropartikkelisysteemit koostuvat tavallisesti kationisesta polymeerista ja anionisesta, kolloidisesta mikropartikkelista /45, 48, 62, 63, 64, 65/, vaikkakin joissakin systeemeissä käytetään anionista polymeeria ja kationista mikropartikkelia /50/. Kationinen polymeeri flokkaa hienoaineen ja täyteaineen. Mikropartikkeli lisätään sen jälkeen kun massa on kohdistunut leikkausvoimia. Mikropartikkelin oletetaan uudelleen flokkaavan tai vahvistavan olemassa olevia flokkeja sekä tiivistävän niitä. Seuraavassa on eräitä esimerkkejä mikropartikkelisysteemeistä.

Polymeeri	Mikropartikkeli
Kationinen tärkkelys	Kolloidinen piihappo
Kationinen tärkkelys	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (aluna)
Kationinen tärkkelys	Polyalumiinisilikosulfaatti (PASS)
(Kationinen) PAM	Alumiinipohjainen polymeeri
Kationinen synteettinen polymeeri (yleensä PAM)	Bentoniitti (montmorillonitti)

Kolloidisen piihappopartikkelin koko on 4-5 nm, sillä on erittäin suuri ominaispinta-ala ja erittäin suuri anioninen varaustiheys /48, 63/. Kationisena polymeerina sen yhteydessä voidaan käyttää tärkkelyksen ohella tai lisäksi muita luonnonpolymeereja, kuten mannogalaktaaneja, synteettisiä polymeereja (polyamiini, polyamidoamiini, PAM) tai alumiiniyhdisteitä (PAC) /48, 49, 50, 62, 63, 66/. Vaikkakin kationinen polymeeri lisätään yleensä ensin, lisäysjärjestyksen kääntäminen ei vaikuta oleellisesti flokkautumiseen tai flokkien kokoon /66/. Massan korkean Ca^{2+} -ionikonstraktion on todettu häiritsevän kolloidiseen piihappoon perustuvan retentiosysteemin toimintaa /62, 63/.

Alumiinipohjaisia mikropartikkeleja käytetään yleensä yhdessä kationisen tärkkelyksen kanssa /45, 61, 65, 67/. Mikropartikkeli voi olla esim. kolloidinen alumiinihydroksidisakka, joka muodostuu lisättäessä alunaa alkaloituun (esim. NaOH , NaHCO_3) massaan, tai polyalumiinisilikaattisulfaatti (PASS). PASS on osittain hydrolysoitu alumiinikompleksi, joka valmistetaan alumiinisulfaatista, natriumaluminaatista ja natriumsilikaatista /67/.

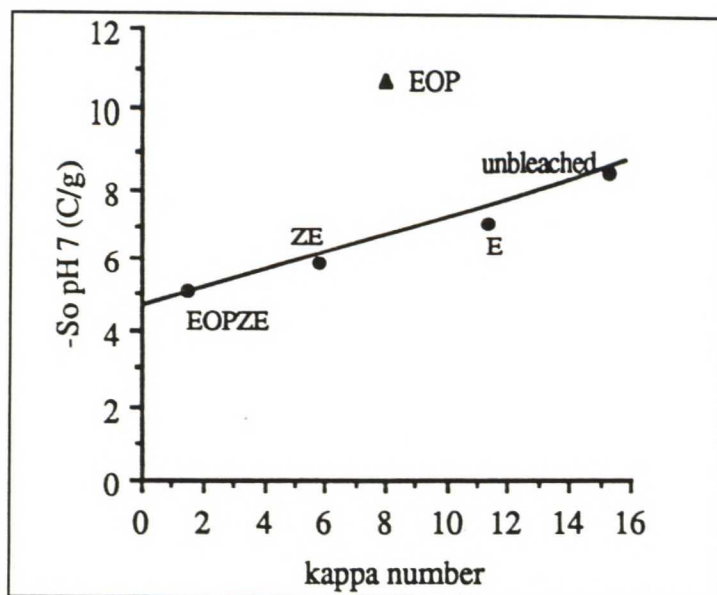
Alumiinihydroksidisakan on oletettu toimivan edellä selostetulla tavalla anionisena mikropartikkelina /61/. Toisen näkemyksen mukaan systeemissä hyödynnetään kationisen tärkkelyksen amfoteerista luonnetta /62, 63/: Alumiinihydroksidisakalla on neutraaleissakin oloissa ainakin muutamien minuuttien ajan kationinen pintavaraus ja se muodostaa sidoksia tärkkelyksen amylopektiinissä olevien anionisten fosfaattiryhmien kanssa.

Edellä esitetyistä epäorgaanisista mikropartikkeleista poikkeavat orgaaniset mikropartikkelipolymeerit /68/. Näillä mikropartikkeleilla on kolmiulotteinen verkostorakenne, jossa on varauksellisia "häntiä" ja silmukoita. Tämän tyyppisiin mikropartikkeihin perustuvilla retentiosysteemeillä väitetään saavutettavan erittäin hyvä formaatio "perinteisiin" mikropartikkelisysteemeihin verrattuna vertailukelpoisella vedenpoisto- ja retentiotasolla.

5 VALKAISUN VAIKUTUS SULFAATTIMASSOJEN PINTAKEMIALLISIIN OMINAISUUKSIIN

Kuys on tutkinut valkaisun vaikutusta australialaisista puulajeista, eukalyptuksesta ja radiatamännystä, keitettyjen sulfaattimassojen pintakemiallisiin ominaisuuksiin /69, 70/. Valkaisemattomalla eukalyptusmassalla oli huomattavasti suurempi negatiivinen pintavaraus ja karboksyyli-ryhmäpitoisuus kuin valkaisemattomalla radiatamäntymassalla. Valkaisussa (eukalyptus: C/D E_{OP} D, radiatamänty: D/C E₀ D/E D) pintavaraukset ja karboksyyli-ryhmäpitoisuudet pienenevät siten, että valkaistun eukalyptusmassan arvot olivat karkeasti ottaen samanlaiset kuin valkaisemattoman radiatamäntymassan. Eri kappalukuihin (12-36) keitettyjen valkaisemattomien eukalyptusmassojen pintavarauksissa ei havaittu merkittäviä eroja. Valkaistaessa eukalyptusmassaa TCF-sekvenssillä (E O P Z E) pintavaraus nousi peroksidivaiheessa valkaisematontakin massaa korkeammalle, mutta putosi loppuvalkaisussa selvästi valkaisematonta massaa alemmas, kuva 21. Kun valkaisusekvenssin alun alkaliuuttovaihe korvattiin ksylanaasi-entsyymivaiheella, pintavaraus ei kohonnut peroksidivaiheessa. Pintavarauksen pienemisen valkaisussa arveltiin johtuvan jäännösligniinin ja hemiseluloosan poistumisesta. Peroksidivaiheen arveltiin nostavan

pintavarausta hapettamalla jäännösligniiniä. Verrattaessa vastaavaan kloorivalkaistuun ($C/D E_{OP} D$) massaan TCF-massan pintavaraus oli lievästi suurempi johtuen ilmeisesti sen suuremmasta jäännösligniinipitoisuudesta.



Kuva 21. Eukalyptussulfaattimassan pintavarauksen muuttuminen TCF-valkaisun aikana /70/.

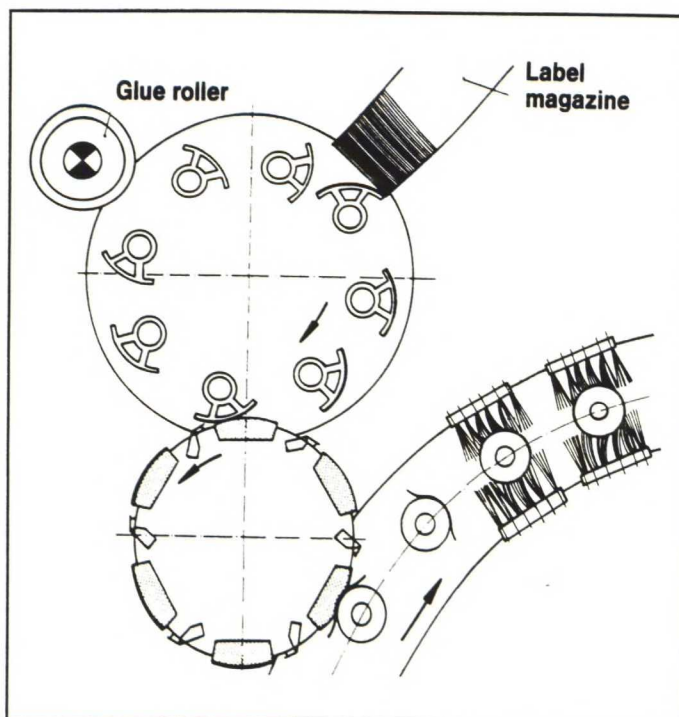
Laine, Stenius ja muut ovat tutkineet pohjoismaisesta koivusta ja männystä keitettyjen sulfaattimassojen pintakemiallisia ominaisuuksia /71/. Valkaisemattoman mäntysulfaattimassan pintavaraus pieneni kappaluvun pienentyessä ja kuidun pinnalla olevan jäännösligniinin vähentyessä. Ero valkaisemattoman havu- ja lehtipuumassan pintavarausten välillä oli samantapainen kuin edellä eksoottisemminkin puulajeilla. Ksylanasi-entsyymikäsittelyssä pintavaraukset pienenivät. Happidelignifioinnissa mäntysulfaattimassan pintavaraus suureni.

6 WET GLUE-ETIKETTIPAPERIT

Wet glue (cold glue)-menetelmää käytetään paperietikettien kiinnittämiseen erityisesti lasipulloihin ja -purkkeihin, mutta myös muovi- (esim. polyeteeni ja polypropeeni) ja metallipakkauksiin /72/.

Etiketöinti tapahtuu automaattisissa etiketöintikoneissa /72/. Erään nopean etiketöintikoneen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 22. Liima applikoidaan telalta pyörivässä karusellissa edestakaista, oskilloivaa liikettä tekeviin "paletteihin". Valmiit, muotoonsa leikatut etiketit ovat pinossa makasiinissa, josta päällimmäinen etiketti tarttuu taustapuoleltaan paletissa olevaan liimakerrokseen ja lähtee sen mukana. Etiketti siirtyy edelleen siirtosylinterin kautta pulloon. Etiketti painetaan kauttaaltaan pullon pintaa vasten harjojen ja tarvittaessa puristintelojen avulla.

Varsinkin nopeissa etiketöintikoneissa käytetään lähes yksinomaan vesiliukoisia, kaseiinipohjaisia liimoja /72/. Kaseiiniliimojen kuiva-ainepitoisuus on nykyisin 40-45 % ja niiden viskositeetti on hyvin riippuvainen lämpötilasta. Liiman lämpötilaa muuttamalla on näin mahdollista säätää sen viskositeetti kulloiseenkin koneeseen ja ajonopeuteen sopivaksi. Kaseiiniliimat sopivat erityisen hyvin märkien ja kylmien pakkausten etiketöintiin, sillä joutuessaan kosketuksiin kylmän pakkauksen pinnan kanssa ne jähmettyvät nopeasti viskoottiseen hyytelömäiseen muotoon, mikä edesauttaa tarttumista. Muita wet glue-liimatyypppejä ovat tärkkelys- ja dekstriiniliimat sekä synteettiset hartsidis-persioliimat (polyvinyyliasetaatti, polyvinyyliesteri, polyakrylaatti).



Kuva 22. Kaaviokuva erään etiketöintikoneen toimintaperiaatteesta /72/.

Wet glue-etikettipaperit ovat toispuoleisia paperilaatuja, joissa toinen puoli muodostaa painopinnan ja toinen puoli pakkaukseen kiinnittyvän (liimattavan) pinnan /72/. Ne ovat käyttötarkoituksesta ja laatuvaatimuksista riippuen joko puupitoisia tai puuvapaita, nykyisin lähes aina ainakin kevyesti märkälujia ja painopuolelta päällystettyjä ja tyypillinen neliömassa on 60-90 g/m². Papereissa voi olla myös aluminointi joko laminoituna tai tyhjiöpäällystettynä. Seuraavassa on tarkasteltu tärkeimpiä wet glue-etikettipapereiden laatuvaatimuksia, joita edellytetään painatuksessa, etiketöinnissä, lopullisessa tuotteessa ja palautuspullojen käsittelyssä.

Etikettipaperin etupuolen (päällystetyn puolen) ja myös koko paperin tulee täyttää painopaperille asetettavat vaatimukset /72/. Offsetpainatuksessa näistä tärkeimpiä ovat seuraavat /73/:

* Painokoneen ajettavuuden vuoksi paperilta vaaditaan tietty veto- ja repäisylujuus. Lisäksi paperissa ei saa ilmetä käyristymistä eikä kuivatus- tai ilmastointivirheitä, jotta se ei rypistyisi painokoneen telojen välissä. Painettavan puolen pintalujuuden on oltava riittävä.

* Painettavuuden kannalta kosteuden aiheuttamien mittamuutosten tulee olla pieniä, samoin vedenimukyvyyn. Formaation ja sileyden tulee olla hyviä. Opasiteetin ja vaaleuden tulee olla korkeita. Normaalin opasiteetin lisäksi etikettipaperilta vaaditaan märkäopasiteettia eli paperin opasiteetti ei saa pudota liikaa etiketin kastuessa liiman tai pullon pinnalla olevan kosteuden vaikutuksesta /72, 74/.

Wet glue-etikettipaperilta vaaditaan paitsi kuivalujuutta, myös tiettyä märkälujuutta, jotta se kestää vahingoittumatta etiketöintikoneessa erityisesti korkeaviskoottisia ja nopeasti hyytyviä liimoja käytettäessä /72, 74/. Palautuspulloissa käytettävän etikettipaperin on lisäksi oltava alkalinkestävää, jotta etiketit eivät pulloja pestäessä hajoa kappaleiksi tai peräti "kuituunnu", koska tällöin pesusuuttimet saattavat tukkeutua ja pesuliuoksen käyttöikä lyhenee.

Etikettipaperin (vesi)absorptiokyvyllä on suuri merkitys wet glue-etiketöinnissä /72, 74/. Etiketin kiinnittymisen takaamiseksi taustapuolen vesiabsorption on oltava riittävä varsinkin silloin, kun pakkaukset ovat etikettien liimauksen

aikana kosteita. Toisaalta etikettipaperin pinnan ja paperin rungon vedenimukyvyn on oltava pieni, jotta vesi ja sen mukana liima-aineet eivät imeytyisi etiketöinnissä tai myöhemmin varastoinnissa etikettipaperin läpi, koska tästä on seurauksena etiketin pinnan laikuttuminen, etiketin rypistyminen ja jopa etiketin irtoaminen. Tästä syystä paperin runko on yleensä kovaliiimattu ($\text{Cobb}_{60} < 20 \text{ g/m}^2$). Edelliseen nähden osittain vastakkainen vaatimus on alkailisen pesuliuoksen riittävän nopea imeytyminen etikettiin, jotta se irtoaisi pullosta nopeasti palautuspullojen pesussa.

Paperin käyristymättömyys kosteuden vaikutuksesta on tärkeää nopean etiketöinnin varmistamiseksi /72, 74/. Myöskin paperin jäykkyyden tulee etiketöinnin kannalta olla mahdollisimman pieni.

Etikettien reunat eivät saa tarttua toisiinsa etikettejä leikattaessa, jotta niiden syöttö etiketöintikoneen makasiinista olisi häiriötöntä /72, 74/. Samasta syystä etiketit eivät saa myöskään muodostaa liiaksi staattista sähköä makasiinissa.

Varastoinnissa ja kuljetuksessa etiketin pinnan tulee kestää hankausta myös kosteana ilman sen ulkonäön huonontumista /72/.

7 KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO

Kirjallisuusosassa tarkasteltiin paperin hydrofobi- ja märkälujaliimoja sekä retentiokemikaaleja kiinnittäen erityistä huomiota niiden erilaisiin yhteisvaikutuksiin. Lisäksi vertailtiin erilaisten sulfaattimassojen pintakemiallisia ominaisuuksia, lähinnä pintavarausta. Lopuksi tarkasteltiin tärkeimpiä wet glue-etikettipapereilta vaadittavia ominaisuuksia.

Hydrofobiliimauksella rajoitetaan kuitujen ja edelleen paperin vedenimukykyä. Hartsiliimaus on perinteisesti suoritettu happamissa olosuhteissa johtuen lähinnä hartsin saostus-, orientoimis- ja kiinnitysaineena käytetyn alunan (Al^{3+} -ionin lähteen) kemiasta vesiliuoksessa. Se on kuitenkin kehittynyt saippuoiduista liimoista vapaahartsidispersioihin ja käyttökelpoinen pH-alue on laajentunut neutraalille alueelle kationisten hartsidispersioiden ja PAC:n käytön avulla. Kationiset polymeerit, kuten kationinen tärkkelys, kationinen PAM tai kationiset märkälujahartsit, tehostavat hartsiliimausta. Neutraalissa ja alkalisisessa paperinvalmistuksessa käytettävät AKD- ja ASA-liimat ovat reaktiivisuuden ja hydrolyyttisen stabiliteetin suhteen toistensa vastakoh tia AKD:n ollessa vähemmän reaktiivinen. AKD-liimat ovat yleensä kationisia dispersioita. Viimeaikaisissa tutkimuksissa on saatu lisävahvistusta sille, että AKD muodostaa β -ketoesterin selluloosan kanssa. Reagoimatonkin AKD toimii liimausta edistävästi, mutta ei yhtä tehokkaasti kuin reagoinut AKD. AKD:n hydrolyysi on vähäistä, eikä hydrolyysituote häiritse liimausta. PAE-hartsilla on todettu voimakas katalyyttinen vaikutus AKD-liimauksessa. AKD:n ongelma on liimauksen hidas kehittyminen.

Märkälujaliimat toimivat muodostamalla kuitujen välisiä sidoksia suojelevan ja turpoamista estävän verkoston ja/tai muodostamalla vedenkestäviä sidoksia kuitujen kanssa. Ne ovat tavallisista kationisia hartseja. MF-hartsit muodostaa paperiin kolmiulotteisen, veteen liukenemattoman verkoston antaen pysyvän märkälujuuden. Se toimii parhaiten happamissa olosuhteissa ja tarvitsee lämpöä liimauksen kehittymiseen. Lähinnä neutraalissa ja alkalisisessa paperinvalmistuksessa käytettävän PAE-hartsin on todettu verkkoutumisen lisäksi muodostavan sidoksia selluloosan karboksyyliyhymien kanssa. Selluloosan karboksyyliyhymäpitoisuuden on todettu vaikuttavan PAE:n adsorptioon. CMC tehostaa PAE:n toimintaa. Lämpö nopeuttaa liimauksen kehittymistä. PAE antaa suhteellisen pysyvän märkälujuuden ja kestää happamia sekä lievästi alkalisia olosuhteita.

Retentioaineilla pyritään parantamaan erityisesti hieno- ja täyteaineiden retentiota flokkaamalla ne suuremmiksi kokonaisuuksiksi, jotka pystyvät pidättäytymään rainaan. Samalla vaikutetaan vedenpoistoon sekä paperin rakenteeseen ja laatuun. Hieno- ja täyteaineretention parantaminen parantaa myös liimojen retentiota. Kationinen tärkkelys ja kationinen PAM ovat tärkeimpiä retentioaineina käytettyjä polymeereja. Mikropartikkelisysteemeissä käytetään tavallisesti kationisen polymeerin yhteydessä esim. kolloidista piihappoa tai alumiinipohjaista mikropartikkelia tavoitteena lähinnä tehostunut vedenpoisto ja parempi flokkien leikkausvoimien kesto. Ensisijaisesti märkälujaliimana systeemiin lisättävä PAE-hartsit voi samalla toimia retentiosysteemin osana esim. yhdessä anionisen PAM:n kanssa. Liuenneet ja kolloidiset anioniset aineet saattavat häiritä retentioaineiden toimintaa muodostamalla komplekseja niiden kanssa. Toisaalta kationisten kemikaalien yliannostus saattaa johtaa retention huonontumiseen systeemin "uudelleen stabiloitumisessa". Paras retentio saavutetaan tavallisesti lähellä isoelektristä pistettä.

Valkaisemattomalla sulfaattisellulla on tavallisesti valkaistua suurempi anioninen pintavaraus ja karboksyyliyhmäpitoisuus johtuen suuremmasta jäännösligniini- ja hemiseluloosapitoisuudesta. Lehtipuusulfaattisellulla on usein suurempi anioninen pintavaraus kuin vastaavalla havupuusellulla. Valkaisussa esim. peroksidivaihe saattaa nostaa anionista pintavarausta hapettamalla jäännösligniiniä, mutta tämä ei välttämättä vaikuta lopulliseen pintavaraukseen ligniinin poistuessa loppuvalkaisussa.

Wet glue-etikettipaperit ovat toispuoleisia paperilaatuja, joissa toinen puoli muodostaa painopinnan ja toinen liimattavan, pakkaukseen kiinnittyvän pinnan. Etiketöintimenetelmästä ja loppukäytön vaatimuksista johtuen näiden paperien runko on usein märkälujitettu ja pitkälle hydrofobiliimattu.

Kokeellinen osa

8. KOKEIDEN LÄHTÖKOHTA JA TAVOITTEET

Kokeiden lähtökohtana oli wet glue-etikettipaperin valmistus, jossa yhdistyvät märkälujaliimaus ja pitkälle viety hydrofobiliimaus. Arkkikokeissa tutkittiin erilaisia märkälujaliima/hydrofobiliima-yhdistelmiä painottuen neutraaliin paperinvalmistukseen. Erityisesti haettiin yhteisvaikutuksia kemikaalien välillä. Retentio- ja vedenpoistokokeissa tutkittiin liimojen vaikutusta kahden mikropartikkelisysteemin toimintaan. Lisäksi mitattiin erilaisten sulfaattisellujen pintavarauksia. Kokeet painottuivat laboratorioon, mutta myös paperikoneella suoritettiin koeajoja edellä mainittuihin seikkoihin liittyen.

9. ARKKIKOKEET

9.1 Arkkien valmistus ja testaus

Arkkikokeet suoritettiin pääsääntöisesti neutraalissa pH:ssa käyttäen märkälujaliimana kahta PAE-hartsia sekä hydrofobiliimana kationista hartsiliimaa ja kahta AKD-liimaa. Käytetyt liimat olivat:

PAE 1	Ns. Low-AOX-harts, jonka jäännösklooripitoisuus on pieni.
PAE 2	Molekyyllipaino pienempi kuin PAE 1:n.
CMC + PAE 2	Ennen PAE 2:a lisättiin CMC:tä 40 % PAE:n määrästä.

Hartsiliima PAC:lla kationoitu vapaahartsiliima, joka on erityisesti tarkoitettu neutraaliin paperinvalmistukseen.

AKD 1 Kationinen AKD-dispersio

AKD 2 Anioninen AKD-dispersio

Lisäksi valmistettiin arkkeja happamassa pH:ssa käyttäen märkälujaliimana MF-hartsia ja hydrofobiliimana kationista hartsiliimaa.

Ellei myöhemmin toisin mainita, arkkien valmistuksessa käytettiin seuraavia massasuhteita, kemikaaliannoksia ja menetelmiä:

Massat

Mäntysulfaatti ECF	40 %
Koivusulfaatti ECF	35 %
Hylkymassa	25 %

Täyteaineet

TiO ₂	0,70 %
NaAlsilikaatti	1,00 %
Mikrotalkki	0,046 %

CaCO ₃	0,060 - 0,60 %
-------------------	----------------

Retentioaineet

Kationinen tärkkelys	0,45 %
Kolloidinen piihappo	0,011 %
PAC	0,17 % (kauppatavaraa)

Tärkkelyksen (perunatärkkelys) substituutioaste oli 0,35 %. PAC-liuoksen alumiinipitoisuus Al_2O_3 :na ilmaistuna oli 18 %.

Tuoremassana käytetyt mänty- ja koivusellu hajotettiin ja jauhettiin yhdessä Valley-hollanterissa haluttuun SR-lukuun (liite 1). Hylkymassana käytettiin päällystettyä ja superkalanteroitua ei-märkälujaa etikettipaperia, jonka kokonaistuhkapitoisuus oli 27 %. Se hajotettiin Valley-hollanterissa (liotus ja hajotus 30 min ilman kuormitusta). Täyteaineet kalsiumkarbonaattia lukuunottamatta lisättiin tuoremassan joukkoon.

Liimojen lisäys tapahtui koepiste kerrallaan sakeudessa 1,5 % massaa voimakkaasti sekoittaen. Liimat laimennettiin ennen lisäystä noin suhteessa 1:10. Lisäysjärjestys oli seuraava:

1. Tuoremassa, johon tarvittaessa lisättiin NaHCO_3 .
2. Hylky, johon juuri ennen tuoremassaan sekoittamista lisättiin PAC.
3. CMC (tietyissä koepisteissä)
4. PAE-hartsit
5. Hydrofobiliima

Massa laimennettiin vesijohtovedellä sakeuteen 0,35 %, minkä jälkeen lisättiin CaCO_3 ja retentioaineet.

pH:n puskurointiin käytettiin NaHCO_3 :a ja CaCO_3 :a. NaHCO_3 -lisäyksellä estettiin pH:n putoaminen alle 6,5:een liimojen lisäyksen jälkeen. Eniten NaHCO_3 :a tarvittiin käytettäessä PAE-hartsia ja massaliimana hartsiliimaa. CaCO_3 :lla säädettiin lopullinen pH, joka sakeudessa 0,35 % kaikkien kemikaalilisäysten jälkeen oli $7,0 \pm 0,1$.

Arkit valmistettiin ilman kiertovettä Noble & Wood-muotissa (liite 1). Vertailtaessa kiertovedellä tehtyjä arkkeja ja kerta-arkkeja arvioitiin sekä täyteaineretention että toisaalta liimaretentioiden olevan muotissa melko korkea. Koska lisäksi todettiin kerta-arkkien eri koepisteiden olevan vertailukelpoisempia ja kiertovesiarkkien valmistamisen tasapainoarkkeineen työlästä ja aikaavievää, päädyttiin valmistamaan arkit ilman kiertovettä.

Kaikista koepisteistä mitattiin tuhka, kuiva- ja märkävetolujuus sekä Cobb₆₀. Tietyistä koepisteistä mitattiin lisäksi kosketuskulma ja sulpun suodoksen varaustila (Cationic demand). Käytetyt menetelmät ovat liitteessä 1.

9.2 Tulokset

9.2.1 PAE-hartsin märkälujaliimana, neutraali pH

Ensimmäisessä koesarjassa valmistettiin arkkeja eri märkälujajä ja hydrofobiliimayhdistelmillä sekä lisäksi eri hydrofobiliimoilla ilman märkälujaliimaa. Tuoremassa jauhettiin näissä koepisteissä SR-lukuun 20 ja tuhkapitoisuus oli 5-7 %.

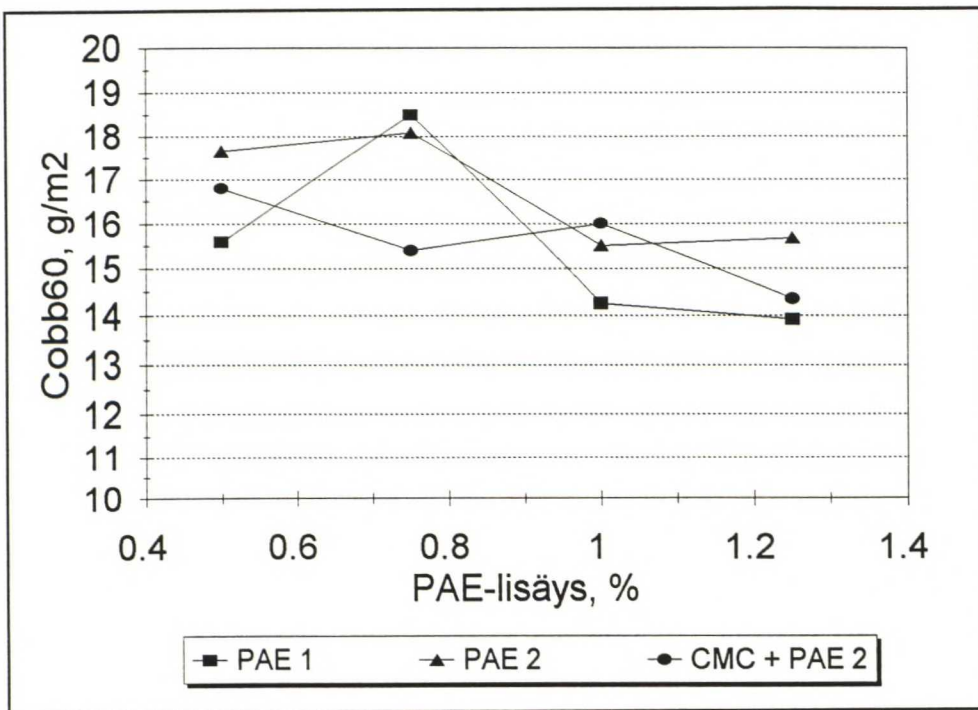
Taulukossa 1 ovat eri hydrofobiliimoilla saavutetut Cobb-arvot ei-märkälujissa arkeissa. Hartsiliimalla Cobb-arvo jäi yllättävän heikoksi kohtuullisilla annoksilla. AKD 1:n antama Cobb-arvo pieneni hyvin vähän annoksen kasvaessa. AKD 2 ei retentoitunut ilman erityistä retentioainetta, eikä liimausta näin syntynyt lainkaan.

Taulukko 1. Arkkien Cobb₆₀-arvot eri hydrofobiliimoilla ja lisäyستاسoil-la ilman PAE-hartsia.

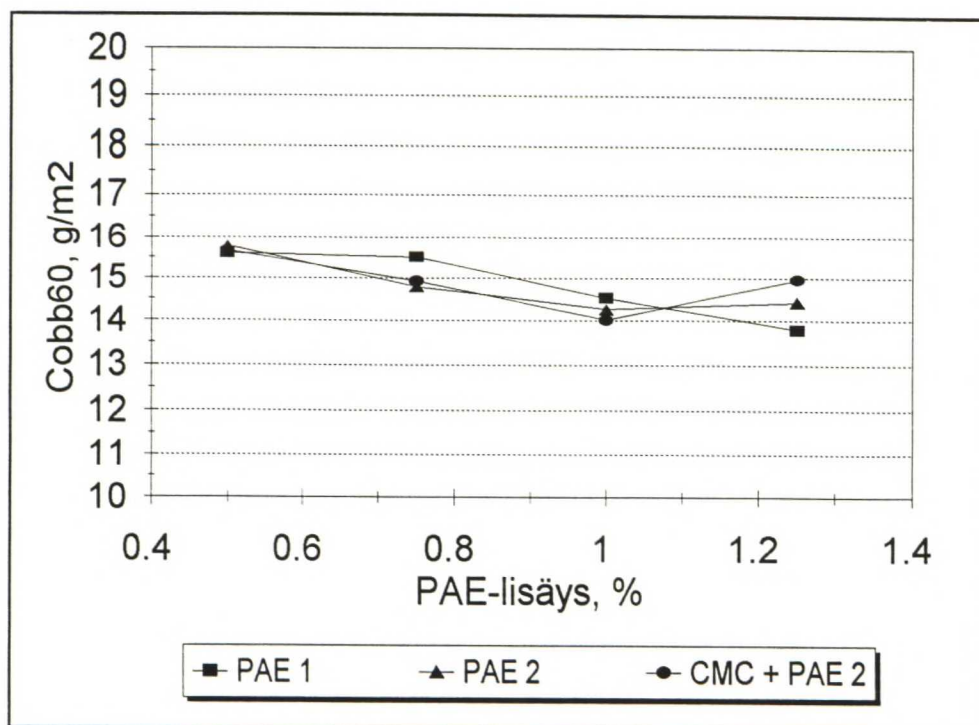
	Cobb ₆₀ g/m ²
Hartsiliima	
0,50 % (liiman kokonais-	Läpi
1,00 % kuiva-ainetta)	50,5
1,50 %	22,0
2,00 %	16,2
AKD 1	
0,050 % (Tehoainetta)	Läpi
0,100 %	17,6
0,150 %	17,5
0,200 %	16,1
AKD 2	
0,050 % (Tehoainetta)	Läpi
0,100 %	Läpi
0,150 %	Läpi
0,200 %	Läpi

Kuvissa 23-25 on esitetty arkkien Cobb₆₀-arvot PAE-hartsin ja sen annoksen muuttuessa ja hydrofobiliiman annoksen pysyessä vakiona. Pieninkin PAE-hartsiansi paransi hydrofobiliimausta jokaisen hydrofobiliiman kohdalla. PAE-hartsit retentoi anionisen AKD:n tehokkaasti, sillä AKD 2:lla päästiin nyt

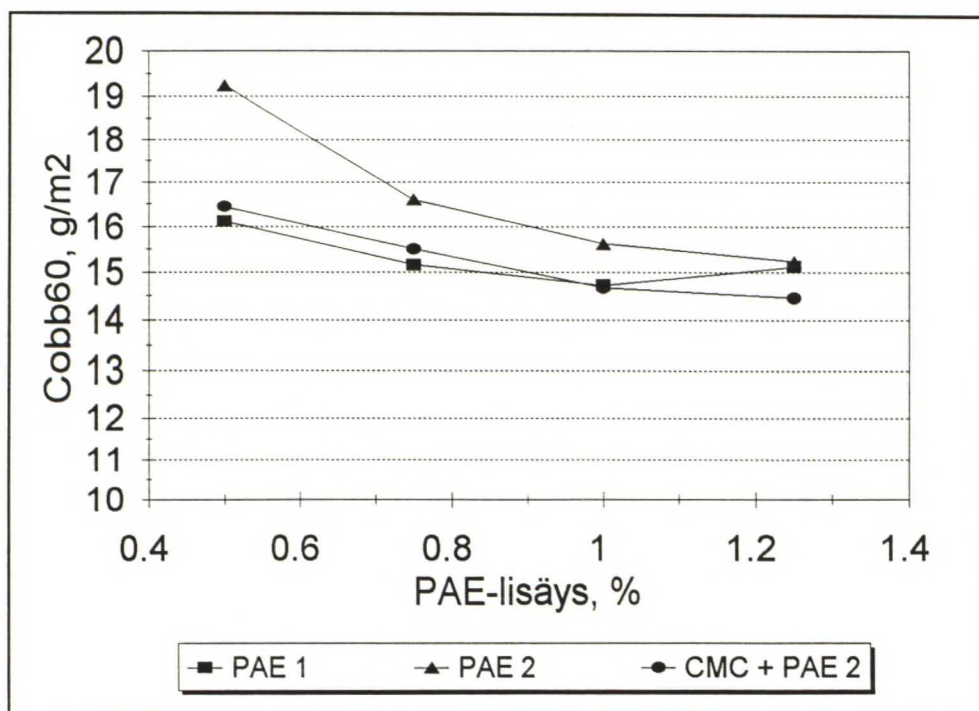
samalle Cobb-tasolle kuin AKD 1:llä. Myös hartsiliimalla päästiin kovaliiimauksen alueelle ($\text{Cobb}_{60} < 20 \text{ g/m}^2$), vaikkakin annos oli suhteellisen suuri. Eri PAE-hartsien välillä ei havaittu eroa lukuunottamatta AKD 2:a, joka yhdessä PAE 2:n kanssa antoi selvästi PAE 1:tä ja CMC + PAE 2:ta huonomman Cobb-arvon.



Kuva 23. Cobb₆₀ PAE-hartsianannoksen funktiona, kationisen hartsiliiman annos 1,50 % (liiman kokonaiskuiva-ainetta).

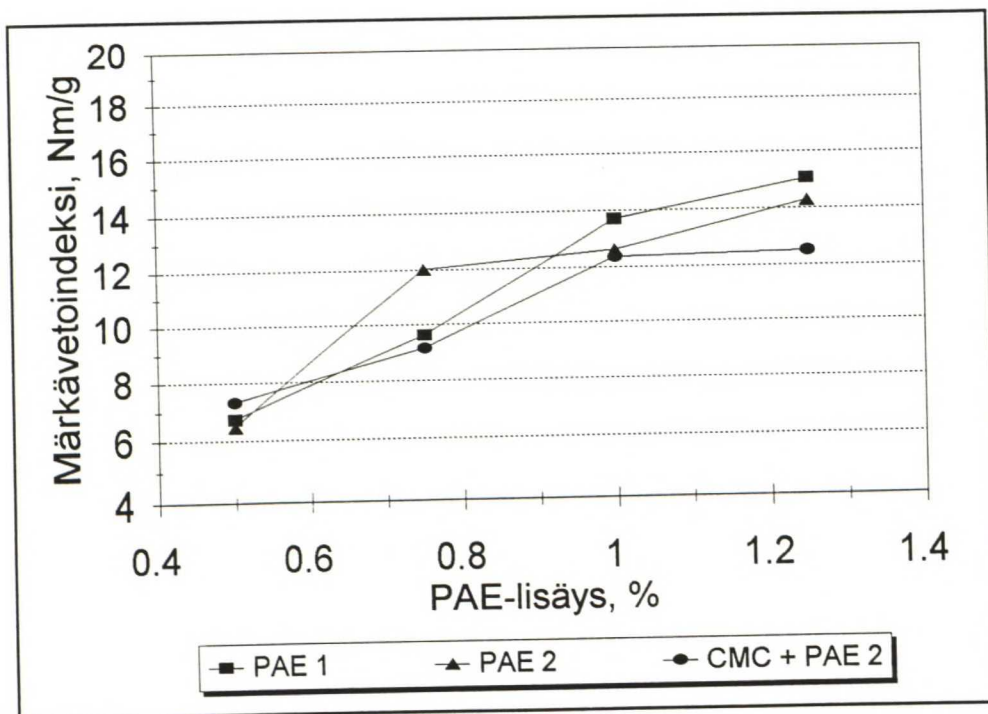


Kuva 24. Cobb₆₀ PAE-hartsianannoksen funktiona, AKD 1:n annos 0,15 % (tehoainetta).

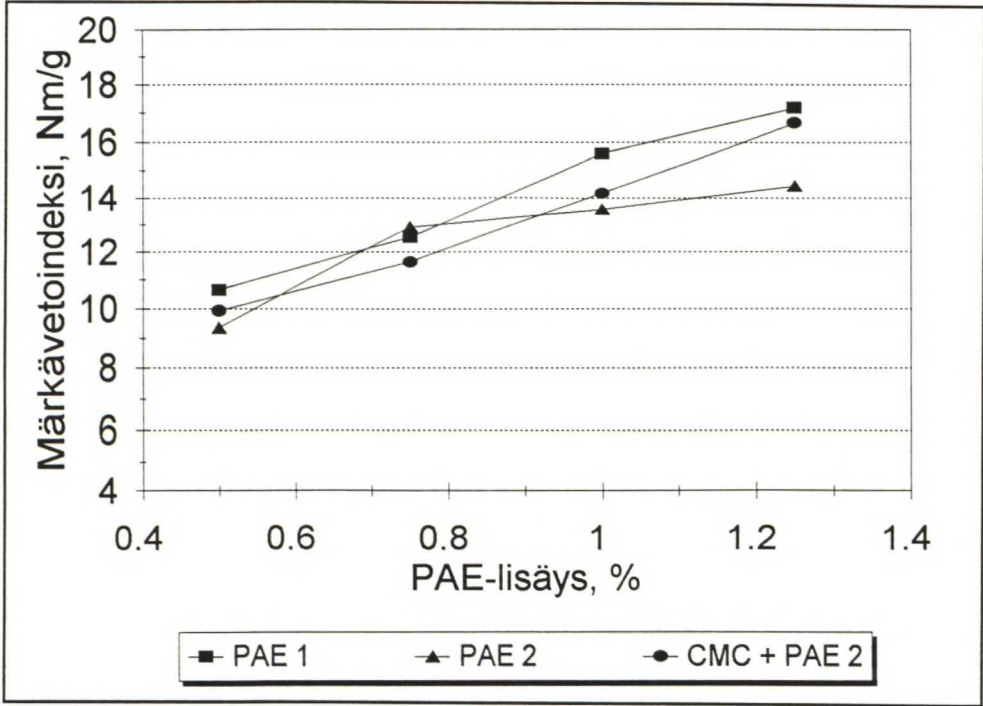


Kuva 25. Cobb₆₀ PAE-hartsianannoksen funktiona, AKD 2:n annos 0,15 % (tehoainetta).

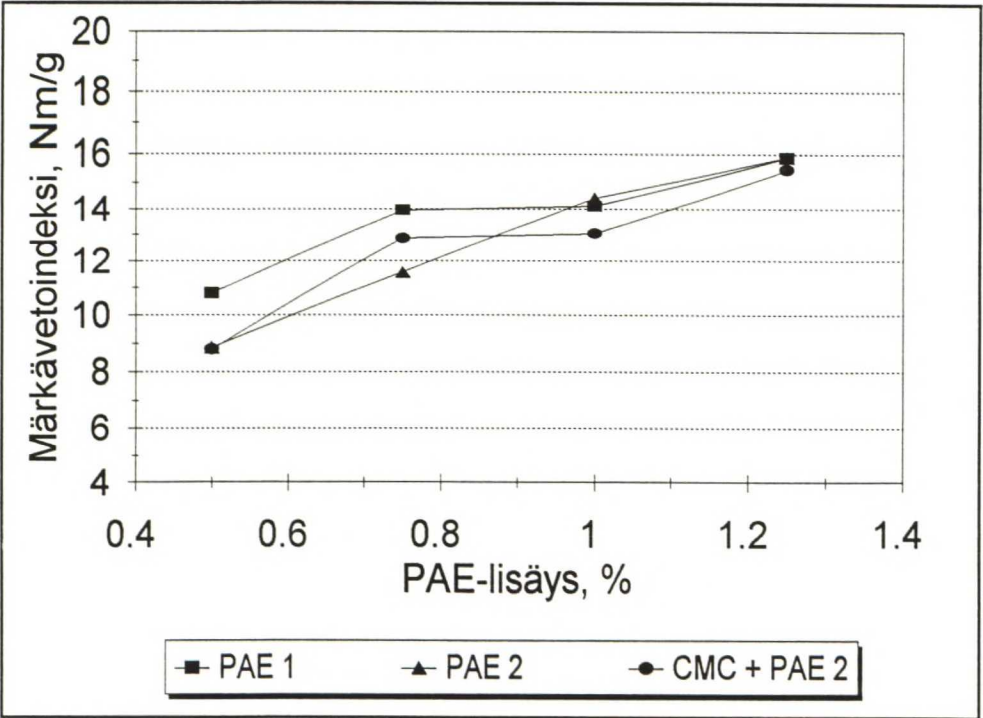
Kuvissa 26-28 ovat samoista arkeista mitatut märkävetoindeksit. Tulosten tarkkuuden huomioon ottaen eri PAE-hartsien välillä ei ollut eroa, eikä CMC-lisäyskään tuonut havaittavaa parannusta märkälujuteen. Selvää kattoa märkälujuteessa ei käytetyillä annoksilla vielä saavutettu eli märkälujuus kasvoi suhteellisen lineaarisesti. Suhteellinen märkälujuus oli 1,0 %:n lisäyksellä 25-31 %. Kuivat vetolujuuudet paranivat melko selvästi PAE-lisäyksen myötä (liite 2).



Kuva 26. Märkävetoindeksi PAE-hartsiansiannoksen funktiona, kationisen hartsiliiman annos 1,50 % (liiman kokonaisskuiva-ainetta).

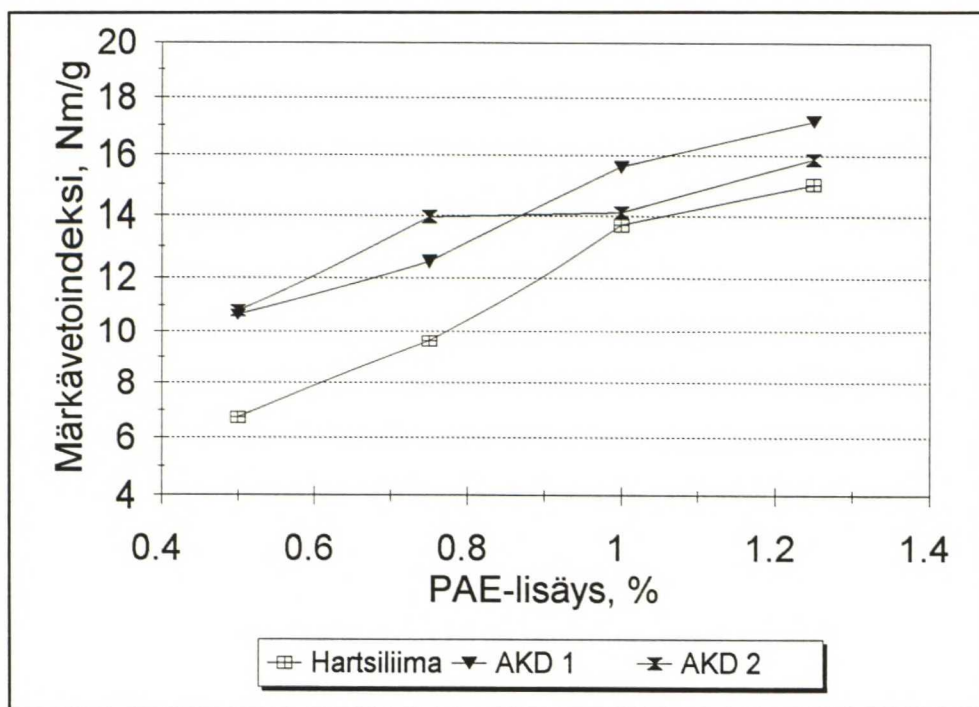


Kuva 27. Märkävetoindeksi PAE-hartsisiannon funktiona, AKD 1:n annos 0,15 % (tehoainetta).

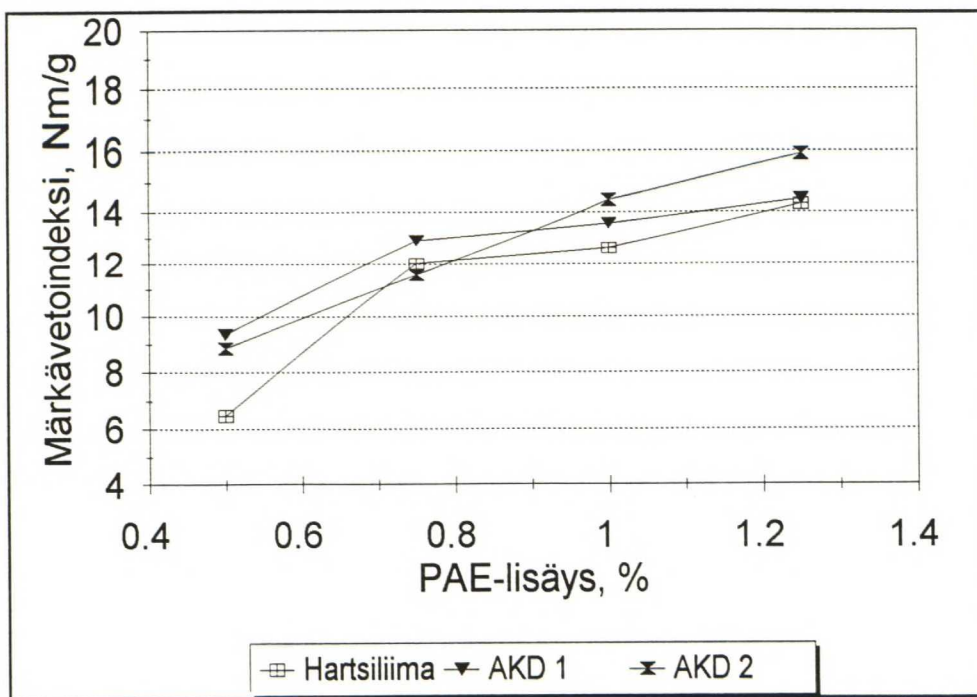


Kuva 28. Märkävetoindeksi PAE-hartsisiannon funktiona, AKD 2:n annos 0,15 % (tehoainetta).

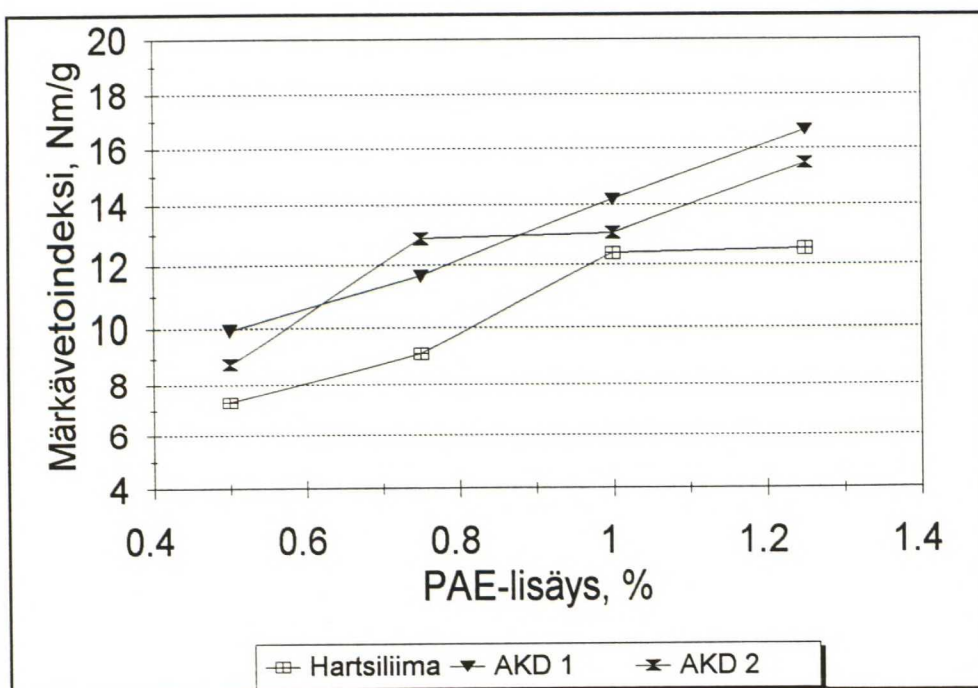
Kuvissa 29-31 tulokset on ryhmitelty siten, että kussakin kuvassa on sama PAE-hartsin yhdistettynä kuhunkin hydrofobiliimaan. Käytettäessä hartsiliimaa märkäluku jäi hieman alhaisemmaksi kuin AKD-liimoilla varsinkin pienillä PAE-annoksilla. Sama koski myös suhteellista märkälukuja, sillä kuivavetolujuudet eivät olleet huonommat. PAE 2:n (ilman CMC:tä) kohdalla ero märkälukuun suhteen hartsiliiman ja AKD-liimojen välillä oli pienin.



Kuva 29. Märkävetoindeksi PAE 1:n annoksen funktiona eri hydrofobiliimoilla. Hartsiliima 1,50 % (liiman kokonaiskuiva-ainetta), AKD:t 0,15 % (tehoainetta).



Kuva 30. Märkävetoindeksi PAE 2:n annoksen funktiona eri hydrofobiliimoilla. Hartsiliima 1,50 % (liiman kokonaisskuiva-ainetta), AKD:t 0,15 %.



Kuva 31. Märkävetoindeksi PAE 2:n annoksen funktiona eri hydrofobiliimoilla. CMC 0,40•PAE, hartsiliima 1,50 % (liiman kokonaisskuiva-ainetta), AKD:t 0,15 %.

Seuraavien muuttujien vaikutusta hydrofobiliimaukseen ja märkälujuuteen tarkasteltiin valmistamalla ja testaamalla arkkeja eri liimayhdistelmillä:

1. Viive PAE-hartsin lisäyksestä hydrofobiliiman lisäykseen ja arkkien valmistukseen.
2. Hydrofobiliimojen annos.
3. PAC:n annostusmäärä.

Kullakin liimayhdistelmällä tehtiin neljä koepistettä, joissa muuttujilla oli kaksi tasoa:

Koepiste	Viive	Hydrofobiliiman määrä	PAC:in määrä
1	Ei	1,5 %/0,15 %*	1,7 kg/tn
2	Ei	2,0 %/0,20 %	0,0 kg/tn
3	30 min	1,5 %/0,15 %	0,0 kg/tn
4	30 min	2,0 %/0,15 %	1,7 kg/tn

* Hartsiliiman lisäystasot 1,5 % ja 2,0 % (liiman kokonaiskuiva-ainetta), AKD-liimojen 0,15 % ja 0,20 % (tehoainetta).

Lisäksi yhdessä koepisteessä käännettiin PAE 2:n ja hartsiliiman annostusjärjestys eli hydrofobiliima lisättiin ensin.

Tuoremassan SR-luku oli näissä koepisteissä 25 ja arkkien tuhkapitoisuus 5-7 %. Kaikissa koepisteissä PAE-hartsin annos oli 1,0 % ja tietyissä koepisteissä CMC:n annos 0,40 %.

Koepisteiden tulokset ovat taulukoissa 2 ja 3. Hartsiliiman negatiivinen vaikutus märkälujuuteen näkyy melko selvästi muutamista yleisestä linjasta poikkeavista tuloksista huolimatta. Ilmiö ei selittyne kahden voimakkaasti kationisen aineen kilpailulla kiinnittymispaikoista, koska annostusviive (koepisteet 3 ja 4) tai lisäysjärjestyksen kääntäminen eivät vaikuttaneet. Tällöin syy saattaa olla PAE:n verkkoutumisen häiriintyminen.

Varsinaisten muuttujien ei voitu todeta vaikuttavan oleellisesti mihinkään taulukossa lueteltuun arvoon, vaan erot liimayhdistelmien välillä olivat merkittävämmät. Esimerkiksi PAE-hartsin annostusviive ei vaikuttanut havaittavasti märkälujuuteen eikä hydrofobiliiman annoksen nostaminen parantanut Cobb-arvoa. Hartsiliiman annostelu ennen PAE-hartsia ei vaikuttanut oleellisesti märkälujuuteen eikä Cobb-arvoon. Myöskään käytetty PAC-annos ei vaikuttanut tässä tapauksessa sen paremmin em. arkkien laatusuureisiin kuin sulpun varaustilaankaan.

Muutamista koepisteistä mitattiin kosketuskulma arkin viirapuolelta. Kosketuskulma oli mittauksen tarkkuuden huomioon ottaen kaikissa mitatuissa koepisteissä sama, 120-130 °. Tarkkuutta huononsi arkin pinnassa oleva melko voimakas viirakuvio.

Sulpun varaustilassa oli selvät tasoerot eri hydrofobiliimojen välillä. Ilman kemikaalilisäyksiä laimennetun (0,35 %) sulpun anionisuus oli 95,5 $\mu\text{ekv/l}$. Suurehko annos suhteellisen kationista hartsiliimaa yhdessä PAE-hartsin kanssa laski anionisuuden lähelle nollaa, kun taas AKD-liimoja käytettäessä sulppu jäi selvästi anionisemmaksi. Sen sijaan kationisen (AKD 1) ja anionisen AKD:n (AKD 2) välillä ei ollut merkittävää eroa. AKD-liimojen lisäysmäärät ja varaustiheydet ovat pieniä, joten niiden pintavarauksen merkillä (anioninen/kationinen) lienee vaikutusta lähinnä vain AKD-partikkelien kiinnittymi-

seen (retentioon) kuitujen pinnalle. Niinpä anionisen AKD:n retentio saattaa pysyä parempana PAE-hartsin tai muun kationisen kemikaalin yliannostustilanteessa, jolloin systeemi (massat, kiertovedet) muuttuu huomattavan kationiseksi. CMC ei vaikuttanut varaustilaan hartsiliimaa käytettäessä, sen sijaan AKD-liimoja käytettäessä se nosti anionisuutta selvästi.

Taulukko 2. Arkkien märkävetoindeksit ja Cobb₆₀-arvot sekä sulpun varaustila muuttujien eri arvoilla. Hartsiliima.

Koepiste	Märkäveto- indeksi N•m/g	Cobb ₆₀ g/m ²	Anio- nisuus μekv/l
PAE 1 hartsiliima			
1	14,1	14,1	7,8
2	14,7	14,1	8,3
3	15,9	16,0	10,9
4	14,0	15,3	9,2
PAE 2 hartsiliima			
1	16,3	12,9	12,2
2	19,2	13,7	13,7
3	15,0	14,4	10,0
4	16,8	13,2	11,1
CMC PAE 2 hartsiliima			
1	15,6	14,2	12,1
2	16,9	13,0	12,7
3	15,0	13,8	14,5
4	16,0	13,8	10,6
hartsiliima PAE 2 käännetty lisäys			
	17,6	14,1	10,8

Taulukko 3. Arkkien märkävetoindeksit ja Cobb₆₀-arvot sekä sulpun varaustila muut-
tujen eri arvoilla. AKD 1 ja AKD 2.

Koepiste	Märkäveto- indeksi N•m/g	Cobb ₆₀ g/m ²	Anio- nisuus μekv/l
PAE 1 AKD 1			
1	22,2	14,9	25,2
2	20,9	14,3	30,8
3	18,6	14,7	29,7
4	18,0	14,2	28,7
PAE 2 AKD 1			
1	21,9	15,0	28,9
2	19,2	14,5	30,8
3	18,6	15,0	38,8
4	15,5	13,6	32,9
CMC PAE 2 AKD 1			
1	14,8	16,2	81,4
2	23,2	14,5	61,7
3	20,7	14,3	63,7
4	18,0	13,6	51,8
PAE 1 AKD 2			
1	18,7	15,8	30,9
2	19,6	14,5	32,2
3	18,9	15,2	33,5
4	18,4	15,3	23,1
PAE 2 AKD 2			
1	18,6	15,5	37,9
2	17,5	14,3	42,7
3	15,6	15,1	44,6
4	16,5	14,0	35,0
CMC PAE 2 AKD 2			
1	18,9	14,6	50,7
2	18,5	13,9	57,7
3	19,6	16,1	67,4
4	18,1	15,1	53,7

9.2.2 Kalsiumkarbonaatin vaikutus liimojen toimintaan

Kalsiumkarbonaatin vaikutusta liimojen toimintaan tutkittiin valmistamalla arkkeja, joihin lisättiin 10 % saostettua (PCC) ja jauhettua (GCC) kalsiumkarbonaattia täyteaineeksi. TiO_2 , Zeolex ja mikrotalkki jätettiin pois, sen sijaan hylyn sisältämä täyteaine oli luonnollisesti edelleen mukana. Muuten massasuhteet olivat samat kuin edelläkin. Arkkien tuhkapitoisuus oli 8-10 %.

Kalsiumkarbonaatti lisättiin massan joukkoon ennen liimoja. pH:ta ei säädetty.

Liimojen lisäysmäärät olivat:

* CMC	0,40 %
* PAE	1,00 %
* Hartsiliima	1,50 % (liiman kokonais- kuiva-ainetta)
* AKD	0,15 % (tehoainetta)

Tulokset on esitetty taulukossa 4. Sulpun pH ja anioninen varaus olivat PCC:llä hieman korkeampia kuin GCC:tä käytettäessä. Hydrofobiliimojen väliset erot sulpun anionisuuden suhteen olivat samankaltaiset kuin edelläkin.

Märkälujuudet olivat yhtä poikkeusta lukuunottamatta (PAE 1, AKD 2) paremmat GCC:tä käytettäessä. Hartsiliiman märkälujuutta heikentävä vaikutus korostui kalsiumkarbonaattia käytettäessä. CMC varsinkin GCC:n ja AKD:n kanssa käytettynä paransi märkälujuutta.

Cobb-arvojen suhteen GCC ja PCC eivät eronneet merkittävästi. Kalsiumkarbonaatti häiritsi selvästi hartsiliimausta, ellei CMC:tä lisätty. Kalsiumkarbonaatin lisäämistä liimojen jälkeen ei kokeiltu. AKD-liimojen välillä ei ollut eroa. Kosketuskulma oli kaikissa mitatuissa koepisteissä 120-130 ° huolimatta eroista Cobb-arvoissa.

Kaikki edellä esiintyneet erot PCC:n ja GCC:n välillä selittynevät PCC:n suuremmalla aragoniittipitoisuudella (hiukkasmuodolla).

Taulukko 4. Arkkien märkäluku- ja Cobb₆₀ arvot sekä sulpun varaustila ja pH 10 %:n kalsiumkarbonaattilisäyksellä.

Koepiste	Märkäveto- indeksi N•m/g	Cobb ₆₀ g/m ²	Anionisuus μekv/l	pH
PCC PAE1 Harts	10,2	28,7	14,2	7,8
GCC PAE1 Harts	12,7	29,9	9,6	7,5
PCC PAE2 Harts	10,9	25,5	16,6	7,8
GCC PAE2 Harts	13,4	14,6	8,8	7,6
PCC CMC PAE2 Harts	11,0	16,9	15,4	7,9
GCC CMC PAE2 Harts	13,9	12,8	11,3	7,6
PCC PAE1 AKD1	15,5	13,4	25,7	7,9
GCC PAE1 AKD1	17,3	14,0	21,9	7,7
PCC PAE2 AKD1	14,6	14,1	24,7	7,8
GCC PAE2 AKD1	15,5	14,2	24,6	7,7
PCC CMC PAE2 AKD1	16,2	13,7	57,8	7,9
GCC CMC PAE2 AKD1	19,0	13,6	47,7	7,8
PCC PAE1 AKD2	17,3	14,6	26,4	8,0
GCC PAE1 AKD2	14,1	14,5	19,8	7,7
PCC PAE2 AKD2	13,8	14,6	27,1	7,9
GCC PAE2 AKD2	16,5	14,3	22,5	7,7
PCC CMC PAE2 AKD2	16,4	14,4	57,9	7,9
GCC CMC PAE2 AKD2	19,5	13,2	46,8	7,8

Arkkikokeiden perusteella AKD näyttää olevan kokeissa käytettyä kationista hartsiliimaa parempi vaihtoehto märkälujan wet-glue-etikettipaperin valmistuksessa neutraalissa tai lievästi alkalisisessa pH:ssa, jossa kovaliiimauksen saavuttaminen taloudellisella hartsiliima-annoksella on vaikeaa. Lisäksi kationinen hartsiliima saattaa häiritä märkälujaliimausta. Anioninen AKD tullee kysymykseen vain mikäli koneella ajetaan ainoastaan märkälujia lajeja, koska ilman PAE-hartsia ajettaessa sille tarvitaan erityinen retentioaine. Toisaalta anionisella AKD:lla ei ole etuja kationiseen verrattuna.

9.2.3 MF-hartsin märkälujaliimana, hapan pH

Arkkeja valmistettiin happamassa pH:ssa käyttäen märkälujaliimana MF-hartsia ja hydrofobiliimana kationista hartsiliimaa. Raaka-ainereseptit olivat samat kuin edellä seuraavin poikkeuksin:

- * Normaalin hylyn rinnalla käytettiin yhdistelmää, jossa oli 70 % päällystämätöntä raakapaperia ja 30 % SPS-kaoliinia. Raakapaperin tuhka- ja erityisesti CaCO_3 -pitoisuus oli pieni.
- * PAC:ia annosteltiin normaalin hylyn joukkoon annostellun määrän lisäksi sulpun laimennusveteen 0,50 % pH:n säätämiseksi.

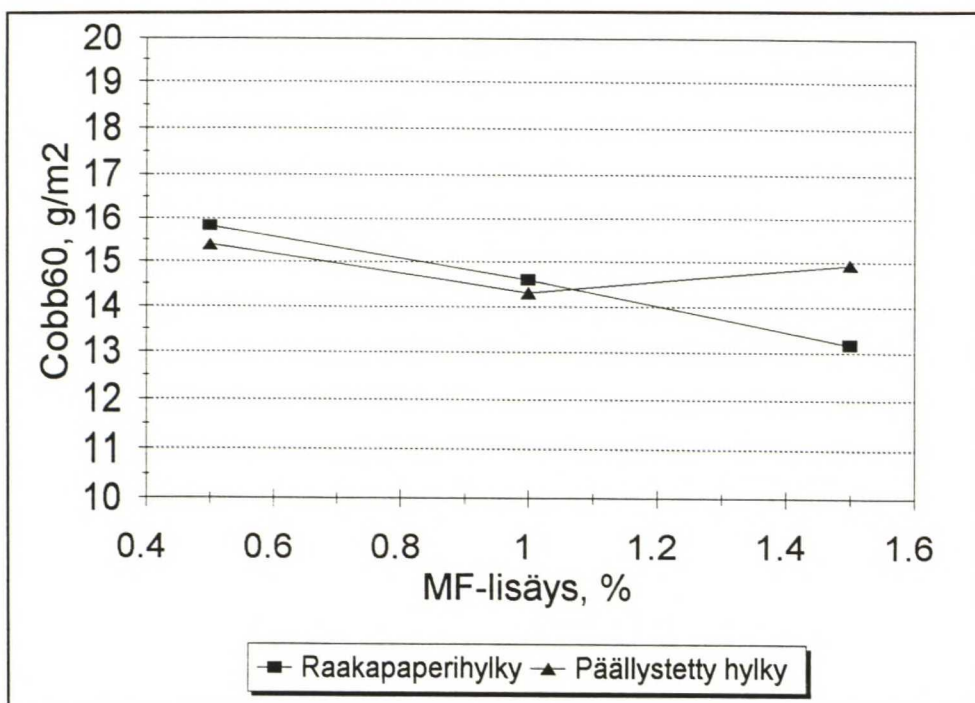
Melamiini-formaldehydikolloidi valmistettiin normaaliintapaan suolahapolla. Hartsiliima (1,50 % liiman kokonaiskuiva-ainetta) lisättiin sulppuun ennen MF-hartsia. Tuoremassa jauhettiin SR-lukuun 25 ja arkkien tuhka oli 6-7 %.

Taulukossa 5 ovat sulpun anionisuudet ja pH:t kemikaalilisäysten jälkeen eri koepisteissä. Arkkimuotissa pH nousi laimennuksen myötä noin 7:ään.

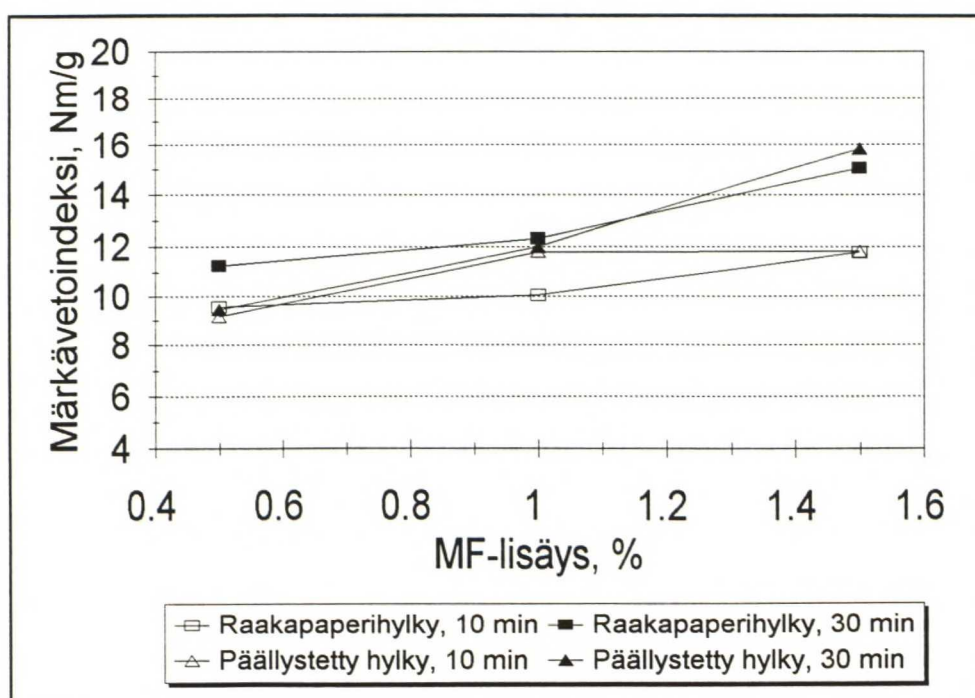
Taulukko 5. Sulpun varaustila ja pH käytettäessä MF-hartsia ja kationista hartsiliimaa.

	Anionisuus μekv/l	pH
Raakapaperihylky + SPS		
MF-hartsin määrä		
0,5 %	7,6	5,0
1,0 %	5,3	5,0
1,5 %	5,0	4,8
Päällystetty hylky		
MF-hartsin määrä		
0,5 %	8,8	6,0
1,0 %	12,8	5,9
1,5 %	10,2	5,8

Kuvissa 32 ja 33 ovat arkkien Cobb- ja märkäljuusarvot. Hartsiliima toimi odotetusti hyvin happamalla alueella. MF-harts näyttää tulosten perusteella hieman tehostavan hydrofobiliimausta. Märkäljuuksissa näkyy MF-hartsin hidas kypsyminen. Kun märkäljuustestaukset tehtiin muutaman päivän sisällä arkkien valmistuksesta, oli 10 ja 30 minuutin kypsytyksellä selvä ero varsinkin suurilla annoksilla. Päällystetyn hyllyn sisältämä kalsiumkarbonaatti ei tulosten perusteella häirinnyt MF-hartsin toimintaa.



Kuva 32. Cobb₆₀-arvo käytettäessä kationista hartsiliimaa 1,50 % (liiman kokonaisskuiva-ainetta) ja MF-hartsia.



Kuva 33. Märkävetoindeksi käytettäessä 1,5 % kationista hartsiliimaa ja MF-hartsia.

Taulukoiden 2 ja 3 kaikkien liimayhdistelmien koepisteille 1 ja molemmilla hylkyvaihtoehdoilla MF-hartsianoksella 1,5 % suoritettiin lipeätesti (liite 1), jolla testattiin paperin hajoamattomuutta alkalisisessä liuoksessa. Kaikki näytteet kestivät vähintään 10 minuutin käsittelyn ilman kuitujen irtoamista, eikä PAE-hartsien ja MF-hartsin välillä ollut näin ollen eroja.

MF-hartsilla suoritettujen arkkikokeiden perusteella on mahdollista haluttaessa ajaa ei-märkälujat lajit (ei kovaliiimaustavoitetta) neutraalissa pH:ssa ja laskea pH happamalle alueelle märkälujien lajien ajaksi käyttäen hydrofobiliimana kationista hartsia.

10 RETENTIO- JA VEDENPOISTOKOKEET

Retentiokokeet suoritettiin DDJ-laitteella (Dynamic Drainage Jar) ja vedenpoistokokeet DDA-laitteella (Dynamic Drainage Analyser). Kokeissa käytettiin kahta mikropartikkelisysteemiä:

- * Systeemi I: PAM ja alumiinipohjainen polymeeri
- * Systeemi II: Kationinen tärkkelys ja kolloidinen piihappo

Kokeet tehtiin ilman liimoja sekä lisäämällä PAE-hartsia ja kationista hartsiliimaa niiden vaikutuksen selvittämiseksi.

10.1 Retentiokokeet (DDJ)

Retentiokokeissa systeemissä I käytettiin seuraavia muuttujia:

* PAM-laatu, kaksi anionista ja kaksi kationista eri varaustiheys- ja molekyyllipainotasolla:

* **A-PAM 1:** lievästi anioninen, molekyyllipaino korkein

* **A-PAM 2:** anionisempi, molekyyllipaino pienin

* **K-PAM 1:** keskikationinen, molekyyllipaino toiseksi suurin

* **K-PAM 2:** vähemmän kationinen, molekyyllipaino toiseksi matalin

* PAM-annos 500 g/tn ja 750 g/tn

* Al-yhdisteen annos 0 kg/tn, 1 kg/tn ja 3 kg/tn
(kauppatavaraa, pitoisuus Al_2O_3 :na 14,7 %)

Kaikissa systeemin I koepisteissä lisättiin kationinen tärkkelys pitkäviiveisenä (viive > 30 min). Tärkkelys oli sama kuin arkkikokeissa käytetty.

Systeemin II kohdalla muuttujana oli vain tärkkelyksen määrä. Tärkkelyksen määrää muutettiin suorittamalla kokeet ilman pitkäviiveistä tärkkelystä sekä lisäämällä sitä 5,0 kg/tn. DDJ:ssä kolloidinen piihappo (200 g/tn) lisättiin ennen kationista tärkkelystä (5,0 kg/tn).

Molemmilla systeemeillä suoritettiin kokeet ilman liimalisäystä sekä lisäämällä massaan 1,0 % PAE-hartsia (PAE 2) ja 1,0 % kationista hartsiliimaa. Lisäysjärjestys oli (tärkkelys), PAE ja hartsiliima sekä viive vähintään 30 minuuttia.

Massa DDJ- ja DDA-kokeisiin otettiin paperikoneen tasauslaatikolta sakeudessa 3,0 % ei-märkälujan etikettipaperiajon aikana ennen massaliiman lisäystä. Massan laimennusvesi otettiin kiertovesisaostajan kirkasteesta. DDJ-kokeissa käytetty vesi otettiin samalla kertaa kuin massanäyte, DDA-kokeisiin otettiin uusi vesinäyte vastaavasta ajosta. DDJ:ssä käytetty sakeus oli noin 0,5 % ja massan tuhkapitoisuus 6,9 %.

Kemikaalien annostelutapa DDJ:ssä oli seuraava:

Aika s	Vaihe
0	Potkuri 1000 r/min
20	Potkuri 1500 r/min
25	I: PAM II: Kolloidinen piihappo
45	Potkuri 1000 r/min
50	I: Al-yhdiste II: Tärkkelys
60	Suodatus

DDJ-kokeiden tulokset on esitetty kuvissa 34-43. Suhteellisen vähän jauhetun kemiallisen sellumassan ja alhaisen täyteainepitoisuuden ansiosta kokonaisretentio oli korkea, yli 85 % ilman mitään retentioaineita. Tuhkaretentio jäi luonnollisesti hyvin alhaiseksi. Pelkkä pitkäviiveisen kationisen tärkkelyksen lisäys paransi tuhkaretenttiota huomattavasti. Liimojen lisäys nosti tuhkaretenttiota edelleen.

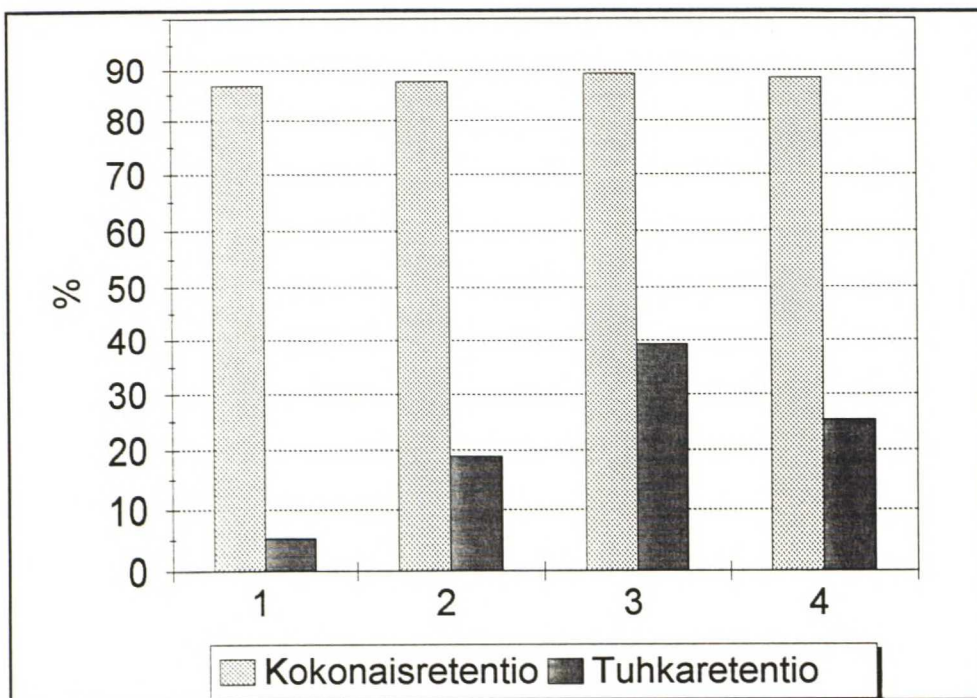
Retentiosysteemillä I ilman liimojen lisäystä kokonaisretentio jopa laski Al-annoksen kasvaessa, varsinkin kationisten PAM:ien kohdalla. Edelleen erityisesti kationisten PAM:ien kohdalla tuhkaretentiossa oli selvä ero PAM:n lisäystasojen välillä, kun taas 3 kg/tn Al-yhdistettä ei antanut parempaa tulosta verrattuna 1:een kg/tn.

Liimojen lisäys paransi systeemin I retentioita erityisesti kationisten PAM:ien yhteydessä. Parhaimmat retentiot saatiin tällöin suurimmilla PAM- ja Al-annoksilla.

Keskinäiset erot kahden anionisen ja kationisen PAM:n välillä olivat merkityksettömiä. Toisaalta sekä anioniset että kationiset PAM:t toimivat, mutta kationisilla PAM:eilla saavutettiin kuitenkin selvästi paremmat retentiot.

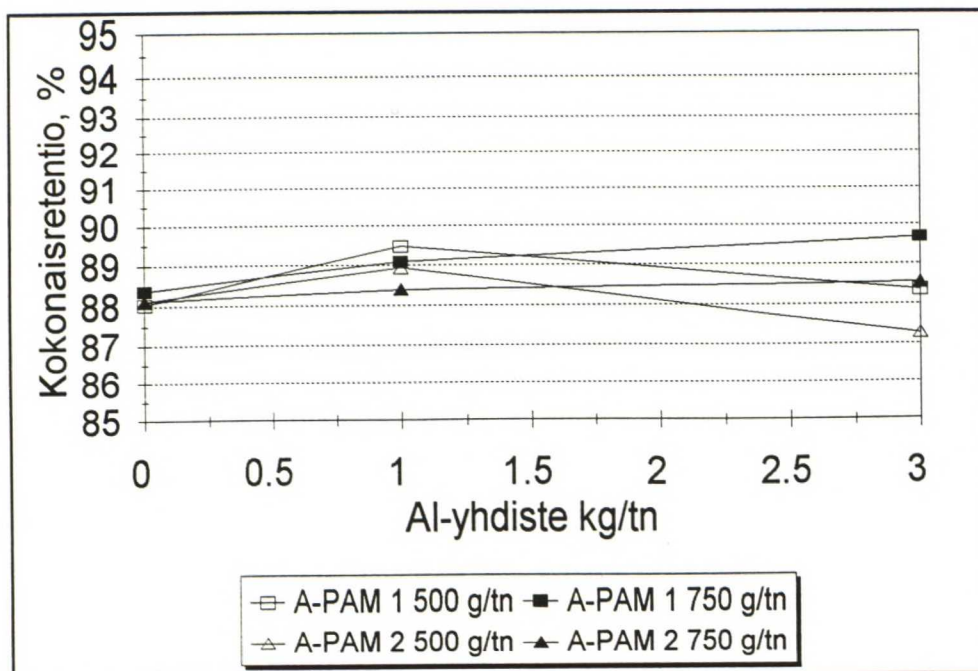
Systeemin II tuhkaretentio parani selvästi lisättäessä perussysteemin ohella kationista polymeeria (tärkkelys/PAE/(hartsiliima)). Systeemin komponenttien lisäysjärjestyksen tai kolloidisen piihapon annoksen muuttamista ei kokeiltu.

Kaiken kaikkiaan DDJ-testit osoittivat, että liimat - kuten PAE-hartsit - voimakkaasti kationisena polymeerina - saattavat toimia retentiosysteemin komponenttina tehostaen niiden toimintaa. Sen sijaan pelkän PAM:n yhteydessä (Al-annos 0 kg/tn) liimat eivät parantaneet retentiota.

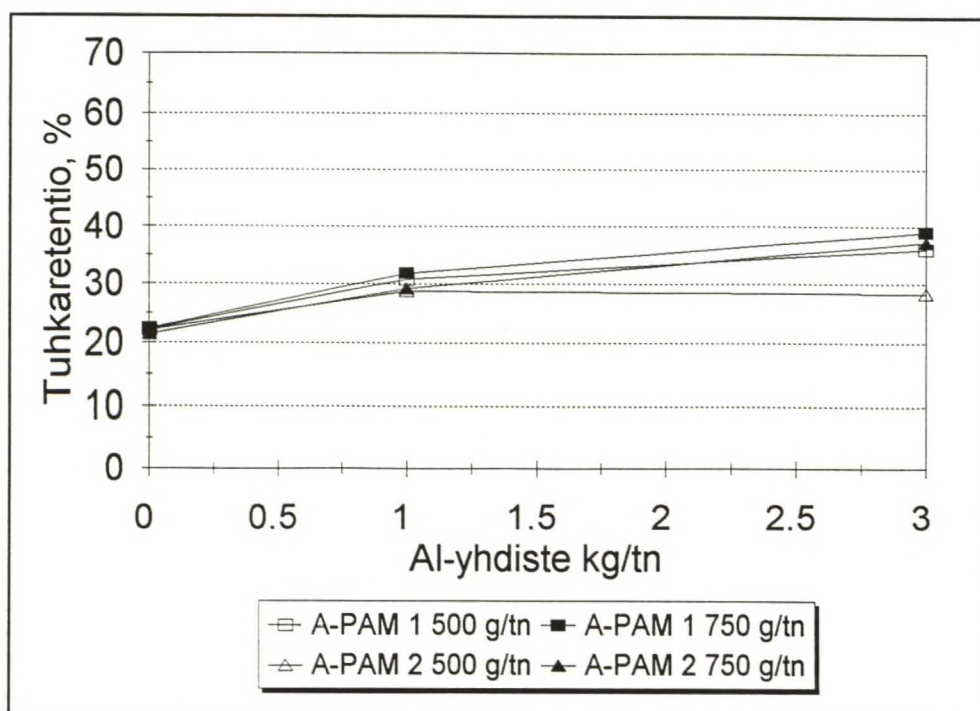


Kuva 34. Kationisen tärkkelyksen, PAE-hartsin ja kationisen hartsiliiman vaikutus retentioon DDJ:ssä. Ei retentiosysteemejä.

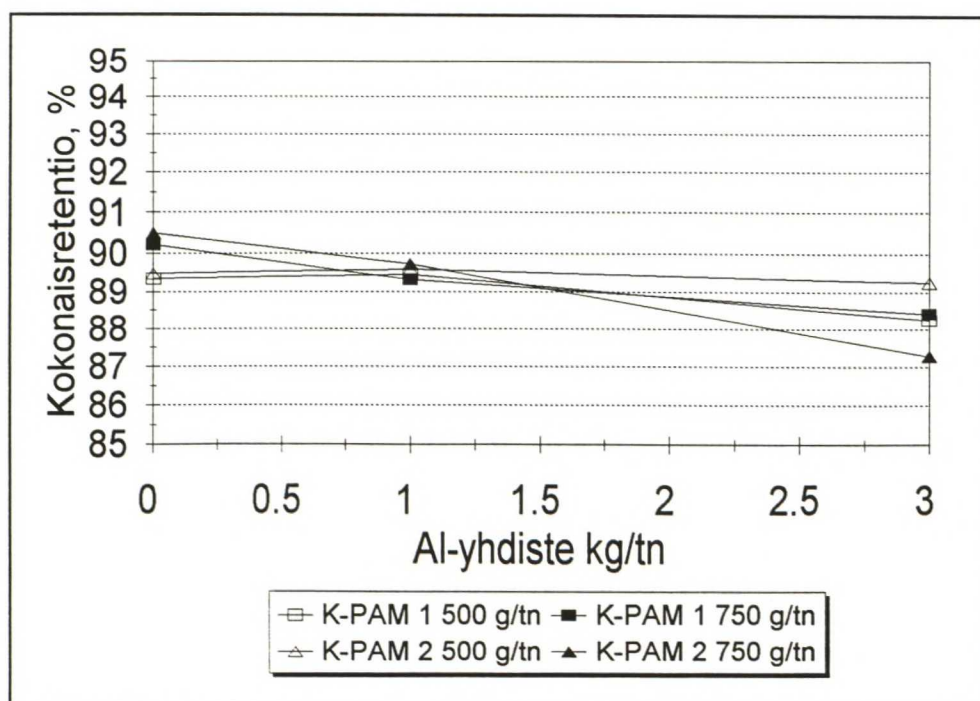
- 1 Nolla
- 2 Kationinen tärkkelys 5,0 kg/tn
- 3 PAE-harts 10 kg/tn, hartsiliima 10 kg/tn
- 4 Kationinen tärkkelys 5,0 kg/tn, PAE-harts 10 kg/tn, hartsiliima 10 kg/tn



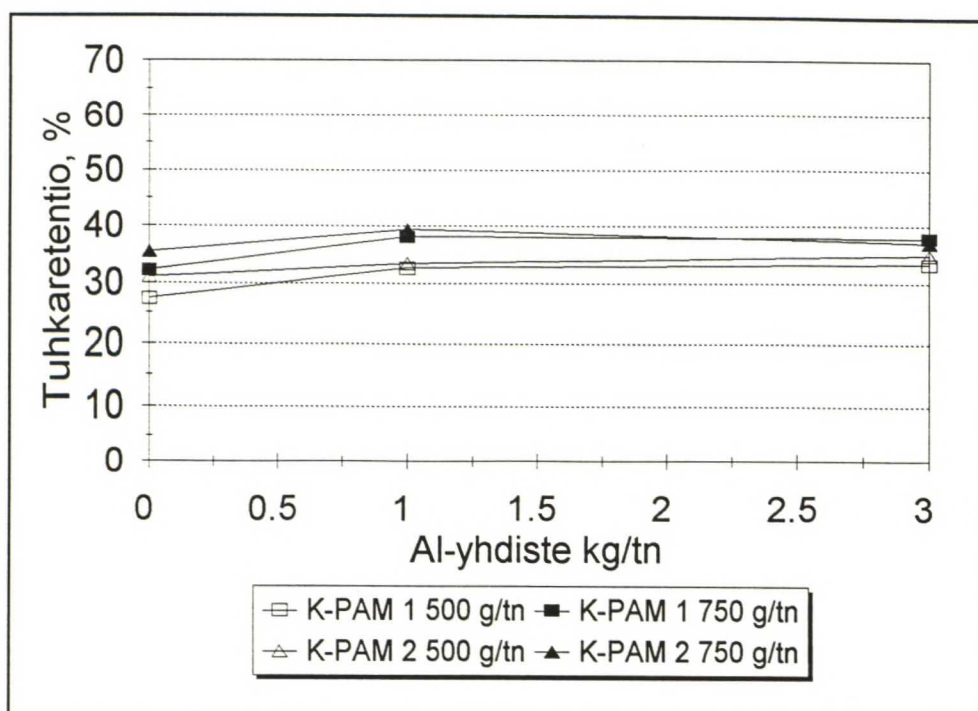
Kuva 35. Systeemin I kokonaisretentio DDJ:ssä anionisilla PAM:eilla ilman liimoja.



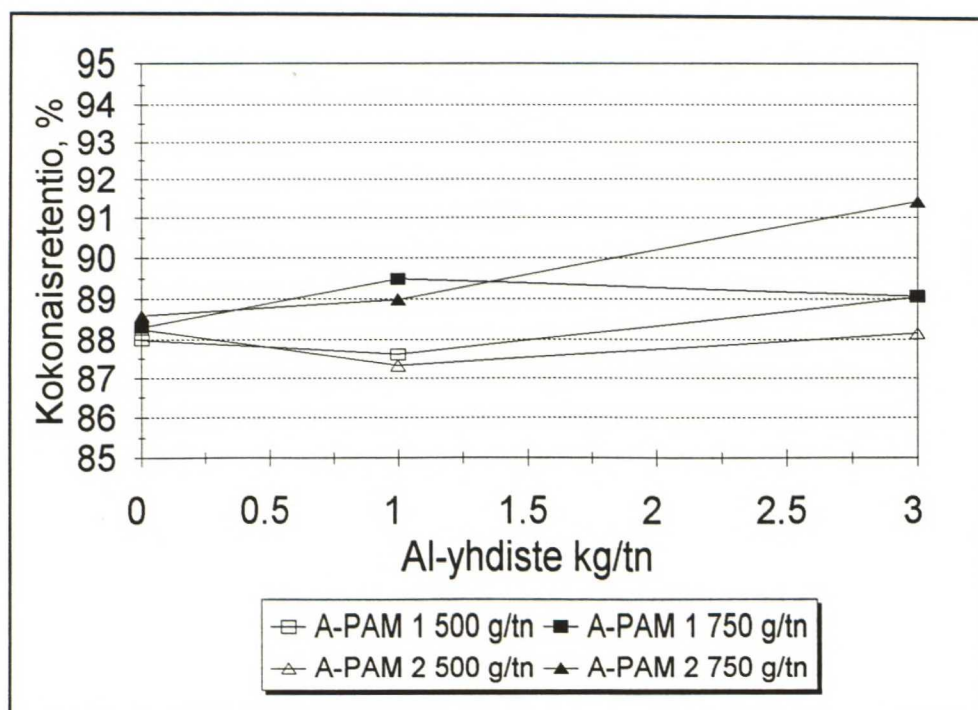
Kuva 36. Systeemin II tuhkaretentio DDJ:ssä anionisilla PAM:eilla ilman liimoja.



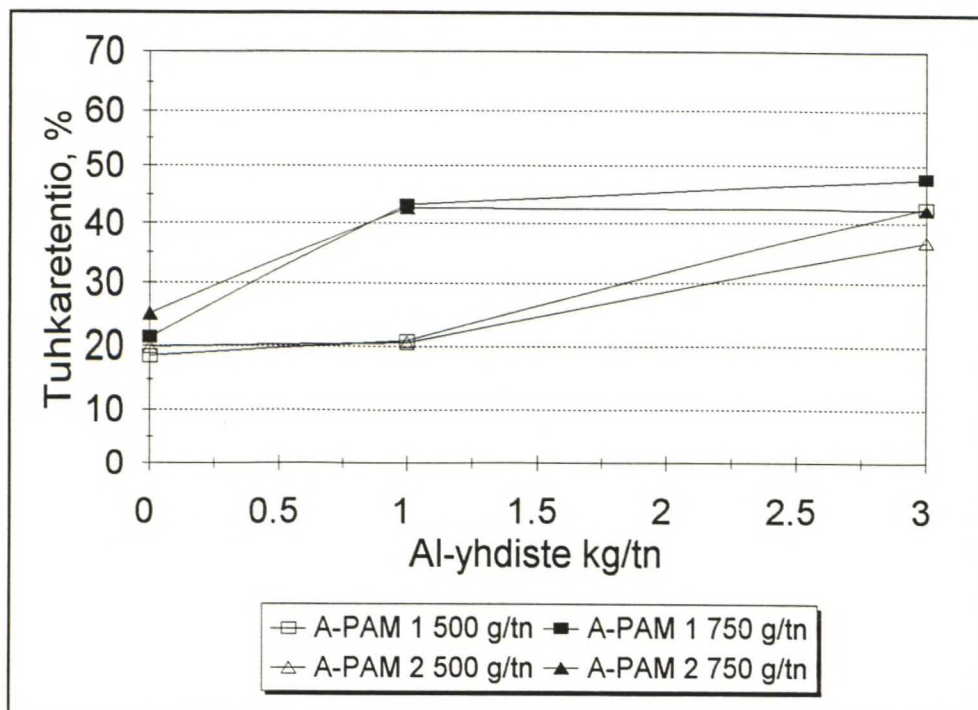
Kuva 37. Systeemin II kokonaisretentio DDJ:ssä kationisilla PAM:eilla ilman liimoja.



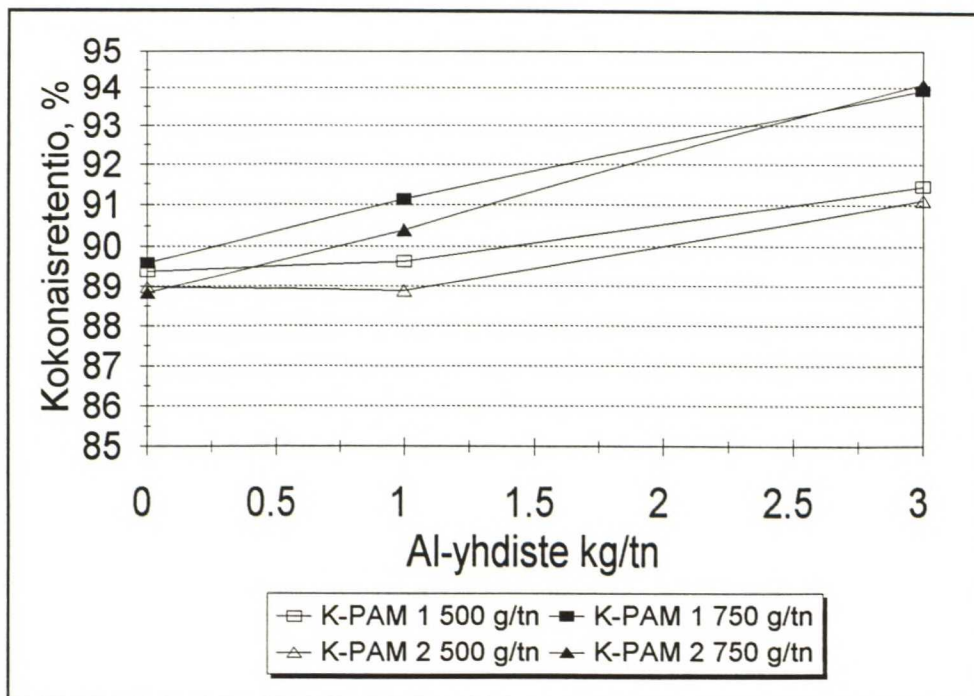
Kuva 38. Systeemin I tuhkaretentio DDJ:ssä kationisilla PAM:eilla ilman liimoja.



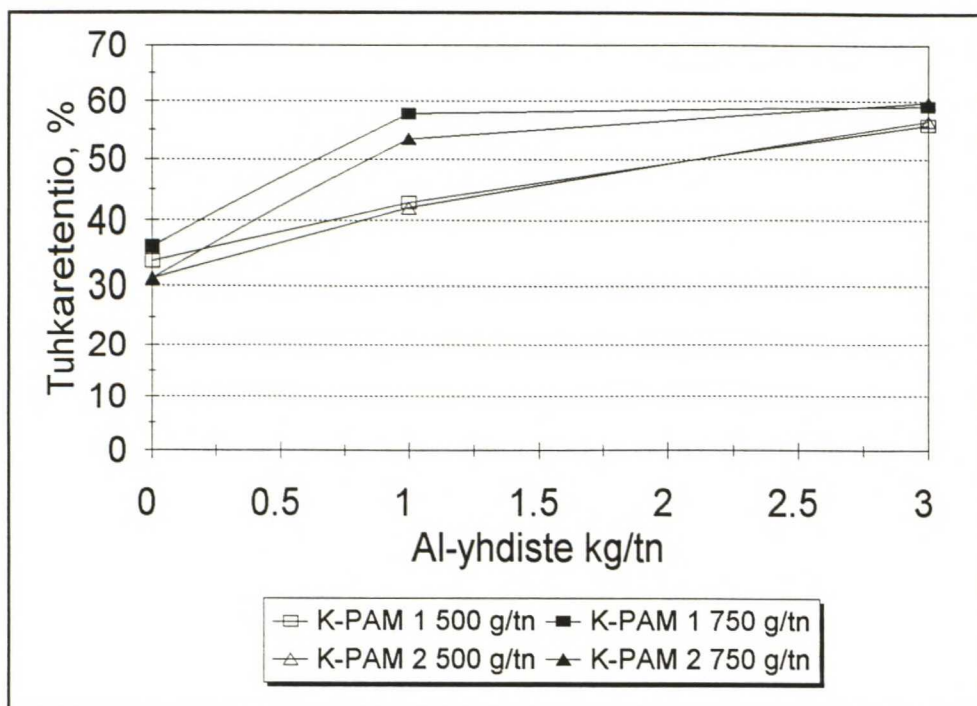
Kuva 39. Systeemin I kokonaisretentio DDJ:ssä anionisilla PAM:eilla liimalisäyksen jälkeen.



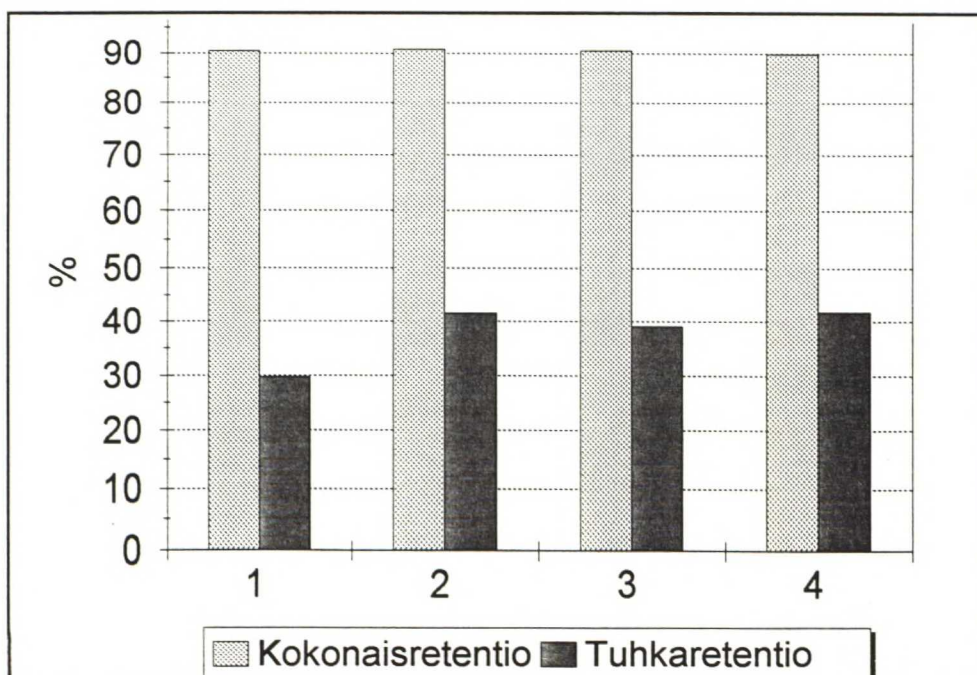
Kuva 40. Systeemin I tuhkaretentio DDJ:ssä anionisilla PAM:eilla liimalisäyksen jälkeen.



Kuva 41. Systeemin I kokonaisretentio DDJ:ssä kationisilla PAM:eilla liimalisäyksen jälkeen.



Kuva 42. Systeemin I tuhkaretentio DDJ:ssä kationisilla PAM:eilla liimalisäyksen jälkeen.



Kuva 43. Kationisen tärkkelyksen sekä PAE-hartsin ja hartsiliiman vaikutus retentiosysteemin II toimintaan DDJ:ssä.

1. Pelkkä retentiosysteemi
2. Kationinen tärkkelys 5,0 kg/tn
3. PAE 10 kg/tn, hartsiliima 10 kg/tn
4. Kationinen tärkkelys 5,0 kg/tn, PAE 10 kg/tn, hartsiliima 10 kg/tn

10.2 Vedenpoistokokeet (DDA)

DDA-kokeissa retentiosysteemissä I käytettiin pitkäviiveistä tärkkelystä, K-PAM 2:a 500 g/tn sekä samoja Al-annoksia kuin DDJ-kokeissa. Retentiosysteemissä I käytettiin samoja annoksia kuin DDJ-kokeissa ilman pitkäviiveistä tärkkelystä. Lisäksi suoritettiin nollakokeet ilman retentiosysteemejä pitkäviiveistä tärkkelystä käyttäen ilman liimoja ja liimojen kera. DDA-kokeissa sekoittajan potkurin nopeusmuutosten ja kemikaalilisäysten järjestys oli sama kuin DDJ:ssä (liite 1). DDA:lla suoritettiin seuraavat koesarjat:

1. Tehtiin kokeet kahdella eri sakeusalueella (n. 0,2 % ja 0,3 %), jolloin saatiin vedenpoistoaika ja huokoisuus massakakun painon (neliömassan) funktiona.

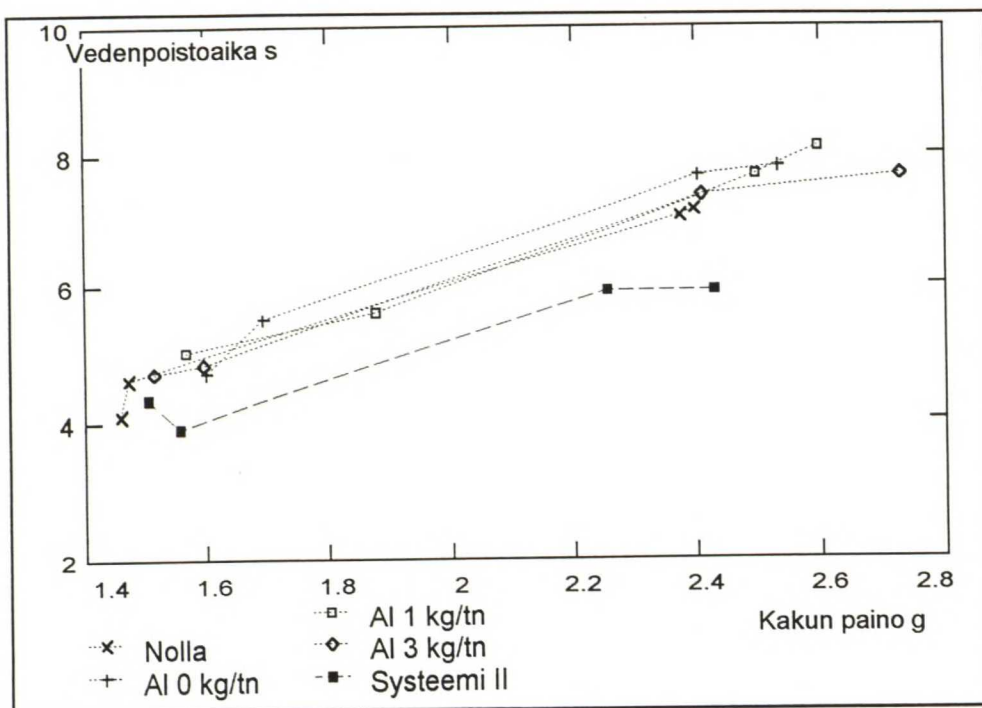
2. Kierrätettiin suodosta viisi kierrosta käyttämällä edellisen kokeen suodosta laimennettaessa massa sakeudesta 0,8 % kokeessa käytettyyn sakeuteen 0,2 %. Vedenpoistoaika ja huokoisuus indeksoitiin jaksamalla ne kyseisen massakakun painolla. Tällä pyrittiin karkeasti tasoittamaan kierrätyksessä tapahtuvan kakun massan kasvamisen ja muun vaihtelun vaikutusta tuloksiin. Lisäksi mitattiin suodoksen sameus.

DDA-kokeiden tulokset on esitetty kuvissa 44-53. Ilman liimoja retentiosysteemillä I vedenpoistoaika oli riippumaton Al-annoksesta ja myöskin nollakoe oli samalla tasolla. Systeemin II vedenpoistoaika oli selvästi lyhyempi. Liimojen mukaan ottaminen synnytti enemmän eroja. Nollakoe antoi tällöin saman vedenpoistoaajan systeemin II kanssa. Systeemiä I käytettäessä vedenpoistoaika lyheni Al-annoksen kasvaessa. Liimat aiheuttivat yleisesti vedenpoistoaajan pitenemisen lukuunottamatta nollakokeita, joissa ne lyhensivät vedenpoistoaikaa. Kierrätyksessä saatiin hyvin samansuuntaiset tulokset kuin kakun painon funktiona, eikä kierrätyksen edistyessä tapahtunut suuria muutoksia.

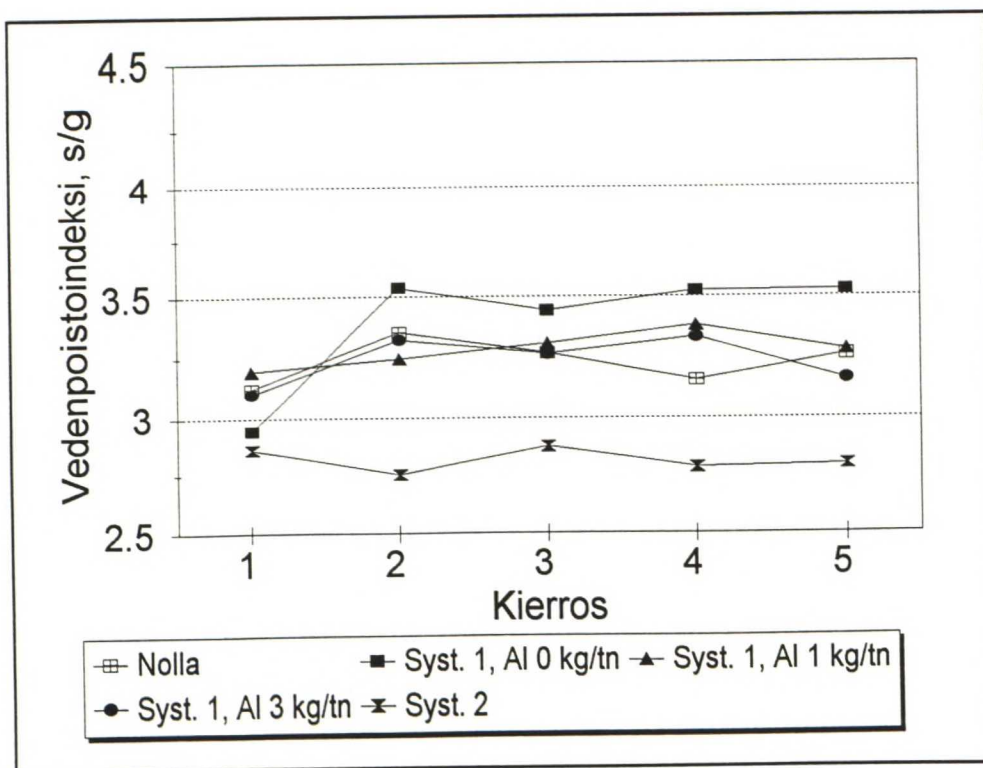
Kakun huokoisuusarvojen hajonta oli melko suurta varsinkin ilman liimoja. Systeemi II tuotti huokoisimman kakun sekä ilman liimoja että liimojen kanssa. Liimojen kanssa systeemi I Al-annoksella 3 kg/tn lähestyi systeemin II huokoisuusarvoa. Muuten systeemi I Al-annoksesta riippumatta ja nollakokeet antoivat samanlaisen huokoisuuden. Suodoksen kierrätyksessä nollakokeet erottuivat tiiveimpinä. Muuten tulokset ovat yhtenevät kakun painon funktiona saatujen kanssa. Kierrätyksessä ei tapahtunut tulosten hajonnan huomioonottaen suuria muutoksia. Liimojen mukaantulo kasvatti kierrätystulosten mukaan huokoisuutta systeemin II ja systeemin I kohdalla Al-annoksella 3 kg/tn. Nollakokeissa ja systeemin I muilla Al-annoksilla liimat eivät vaikuttaneet tiiveyteen.

Ilman liimoja nollakokeen suodos oli selvästi samein eikä sameus ehtinyt viiden kierroksen aikana tasapainoon. Liimat pudottivat nollakokeen sameutta selvästi. Ilman liimoja retentiosysteemin I Al-annos ei vaikuttanut sameuteen ja systeemillä I sameus oli selvästi korkeampi. Liimojen kanssa sen sijaan systeemillä II sameus putosi kaikkein pienimmäksi ja Systeemin I Al-annoksien välille syntyi eroja. Annoksella 3 kg/tn sameus oli sama kuin ilman liimoja ja annoksen pienentyessä sameus kasvoi.

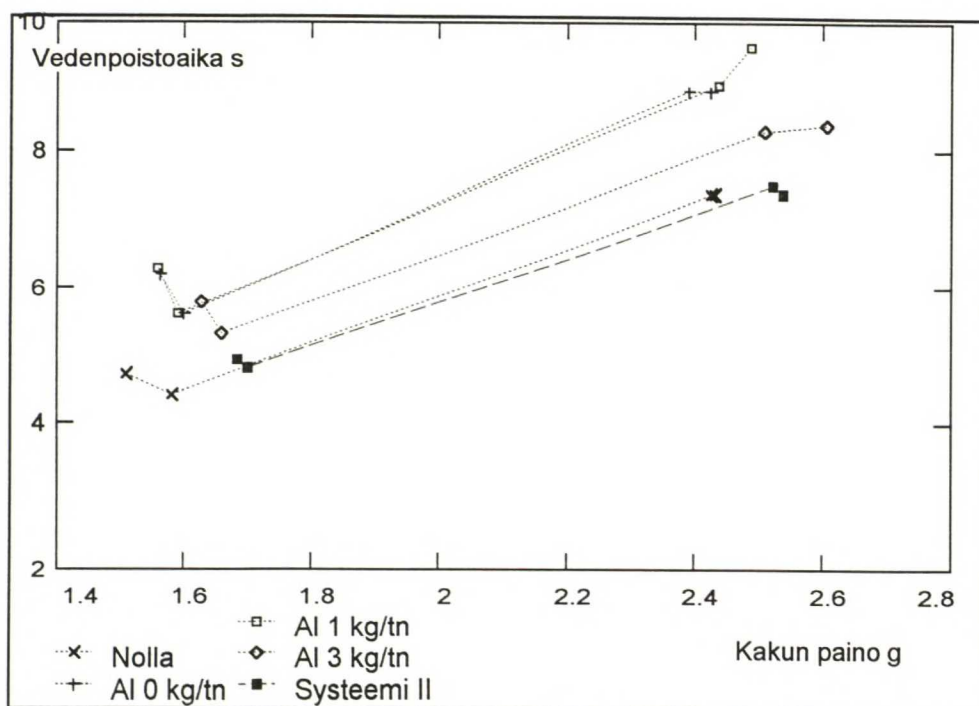
DDA-kokeet osoittivat liimojen vaikuttavan retention lisäksi myös vedenpoistoon. Tapauskohtaisesti vaikutus on parantava tai huonontava. Sameusmittaukset kuvannevat jossain määrin hienoaineretenttiota, ja liimojen vaikutus näkyy tässäkin tapauksessa. Eri yhdistelmien järjestys on jossain määrin erilainen kuin DDJ-kokeiden tuhkaretentioarvojen perusteella saatu. On kuitenkin muistettava, että DDJ:ssä retentio määritetään ilman kakun muodostusta, kun taas DDA:ssa veden poisto tapahtuu alipaineen avulla ja loppuvaiheessa massakakun läpi.



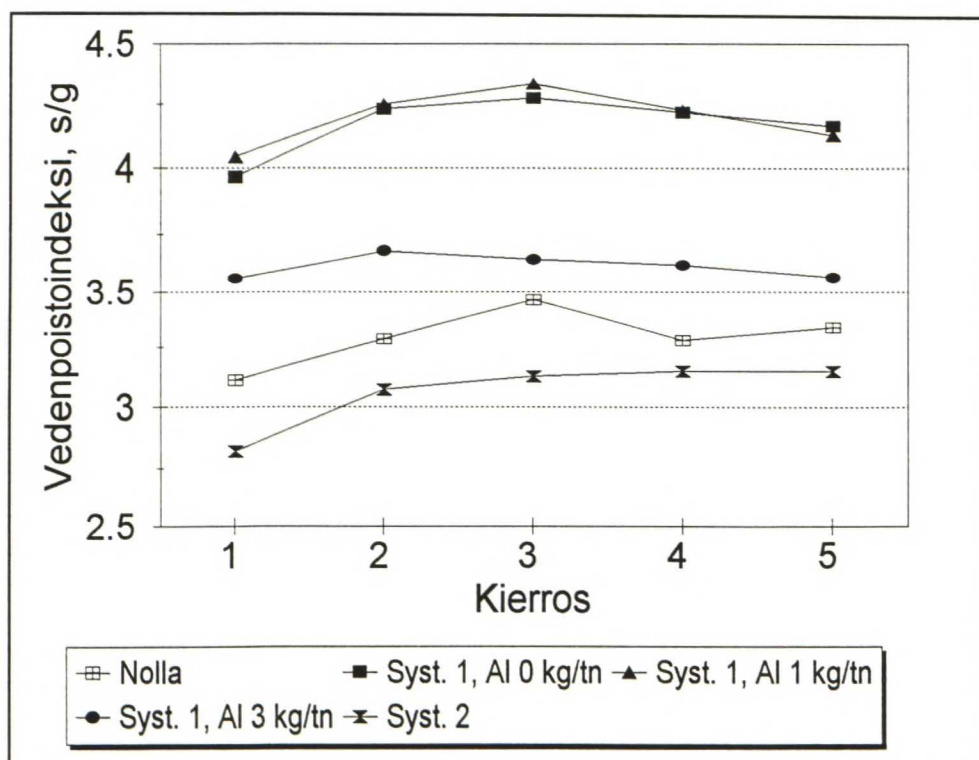
Kuva 44. Vedenpoistoaika DDA:ssa massakakun painon funktiona ilman liimalisäystä.



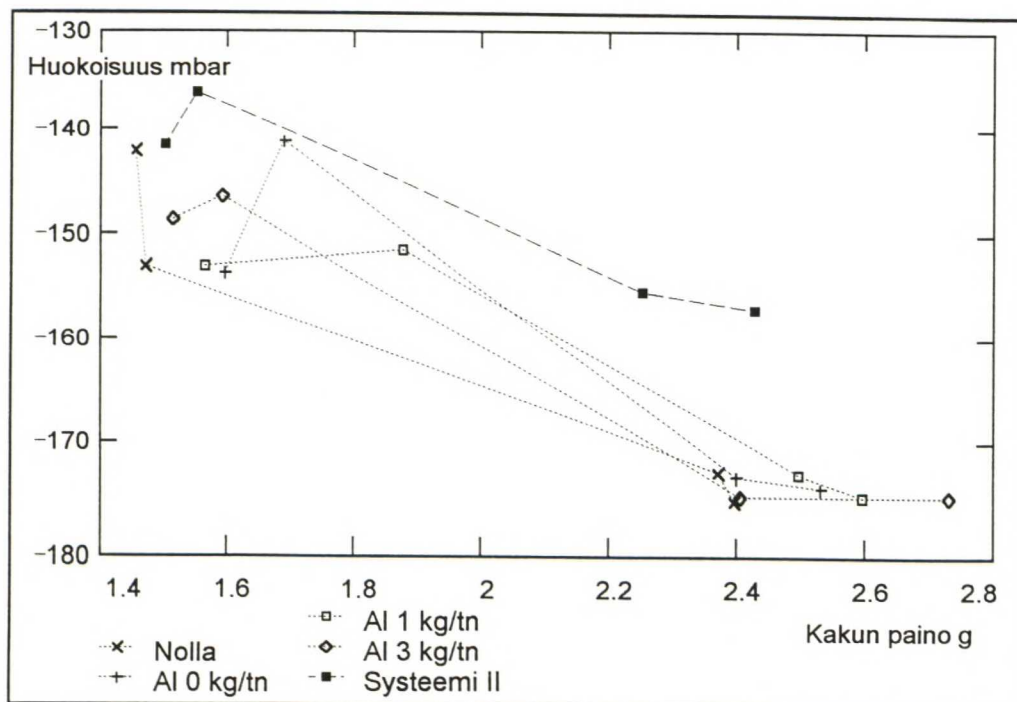
Kuva 45. Vedenpoistoindeksi DDA:ssa suodosta kierrätettäessä ilman liimalisäystä.



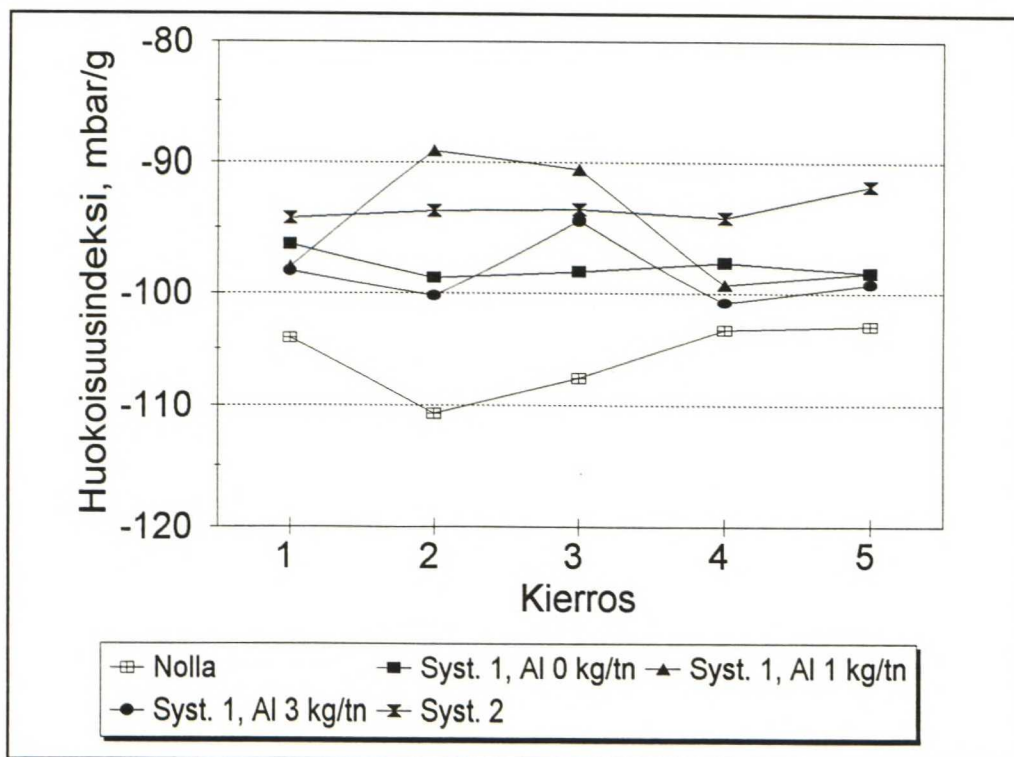
Kuva 46. Vedenpoistoaika DDA:ssa massakakun painon funktiona liimalisäyksen jälkeen.



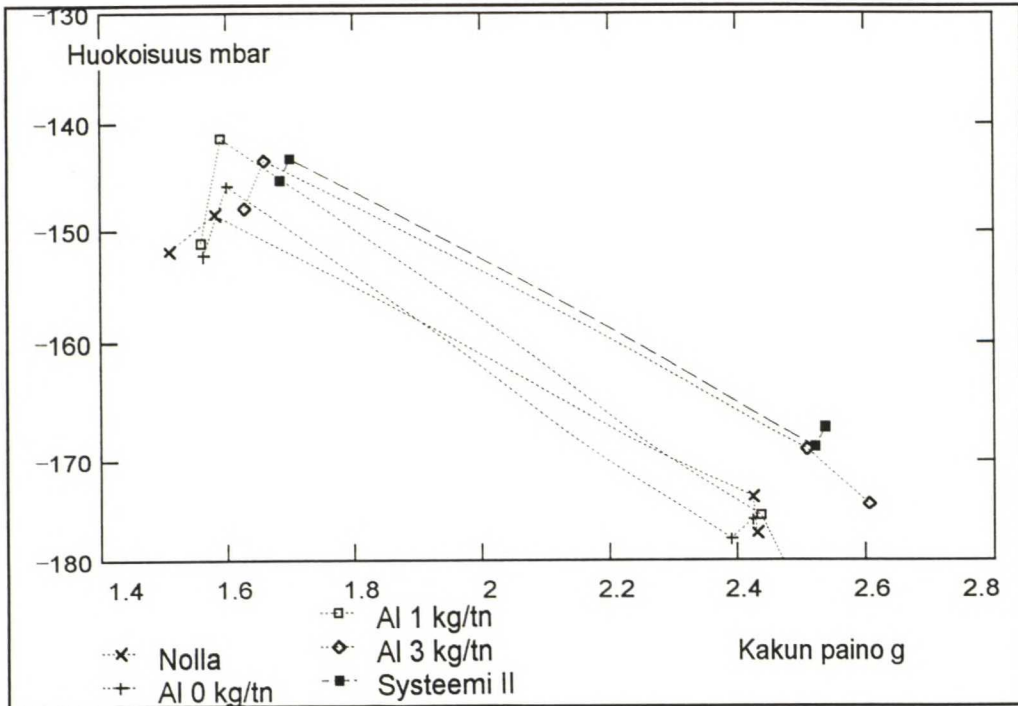
Kuva 47. Vedenpoistoindeksi DDA:ssa suodosta kierrätettäessä liimalisäyksen jälkeen.



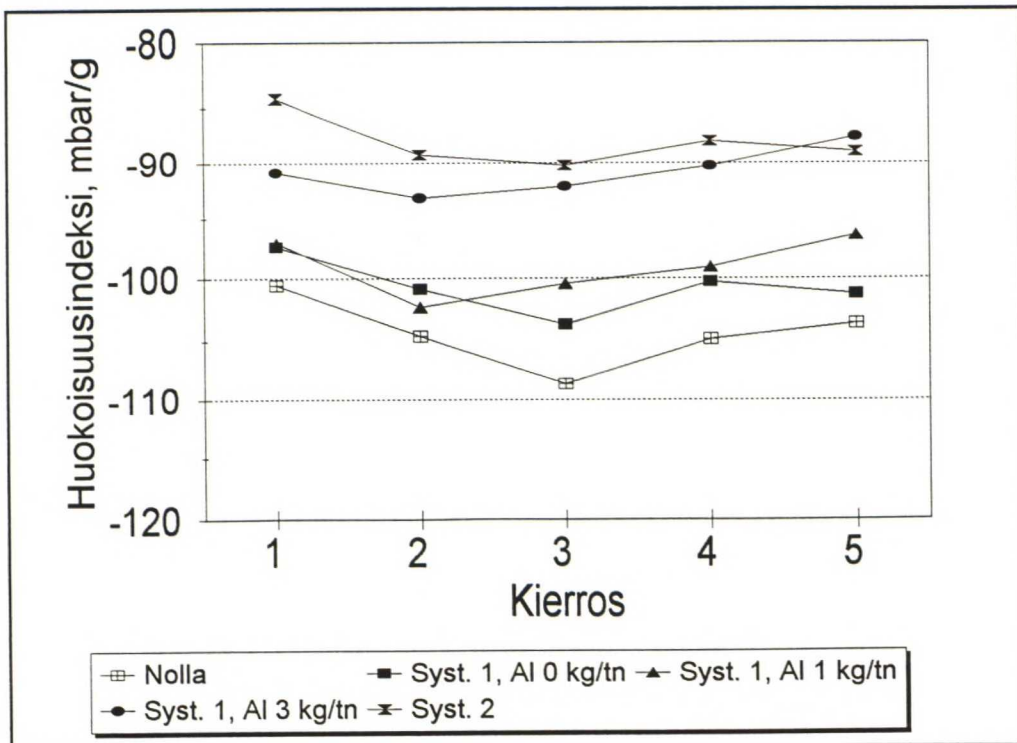
Kuva 48. Huokoisuus DDA:ssa massakakun painon funktiona ilman liimalisäystä.



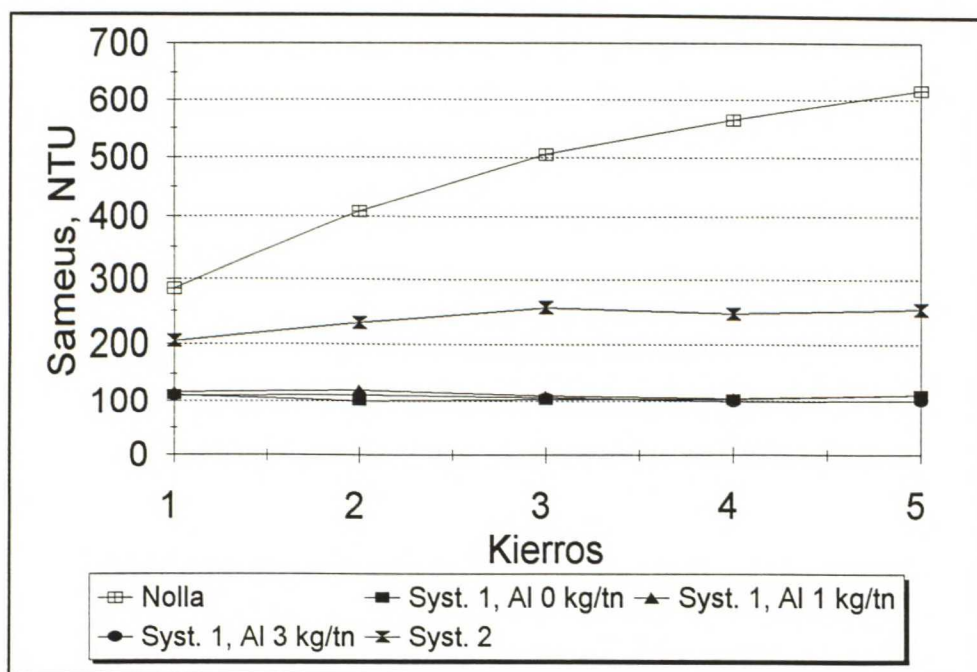
Kuva 49. Huokoisuusindeksi DDA:ssa suodosta kierrätettäessä ilman liimalisäystä.



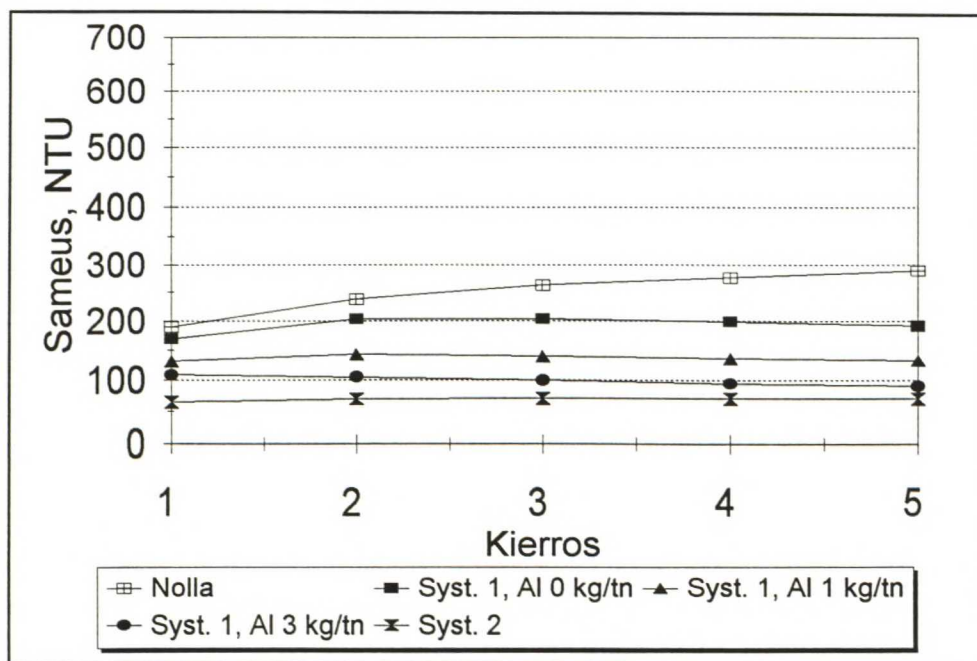
Kuva 50. Huokoisuus DDA:ssa massakakun painon funktiona liimalisäyksen jälkeen.



Kuva 51. Huokoisuusindeksi DDA:ssa suodosta kierrätettäessä liimalisäyksen jälkeen.



Kuva 52. Suodoksen sameus DDA:ssa suodosta kiertätettäessä ilman liimalisäystä. Alkuperäisen laimennusveden sameus 68 NTU.

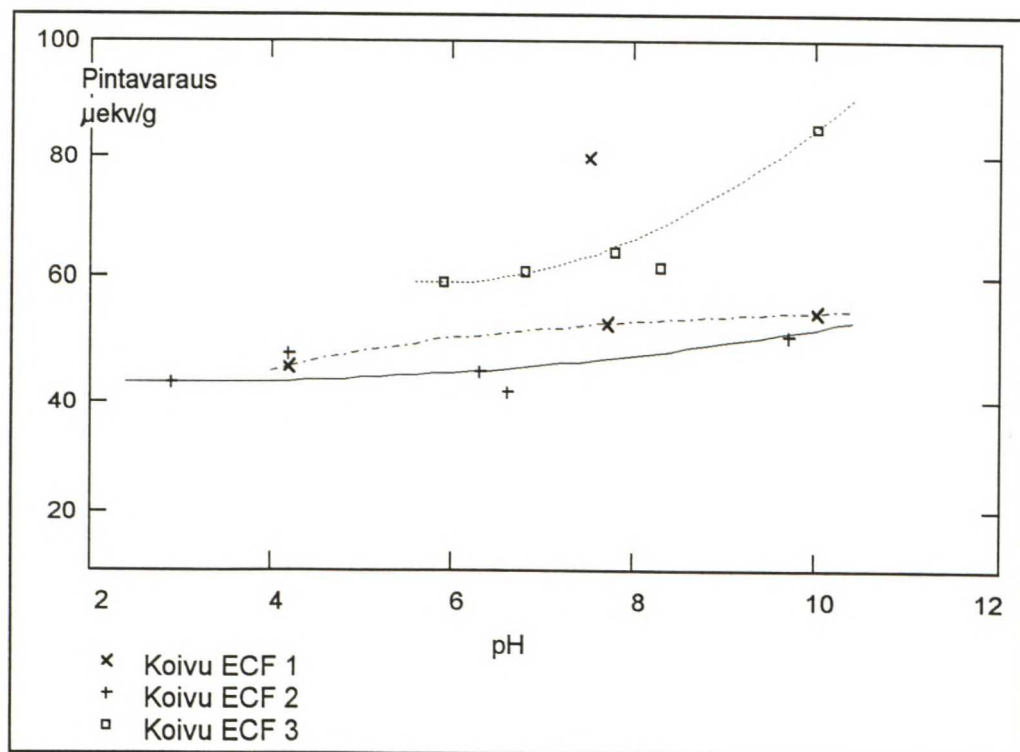


Kuva 53. Suodoksen sameus DDA:ssa suodosta kierrätettäessä liimalisäyksen jälkeen. Alkuperäisen laimennusveden sameus 68 NTU.

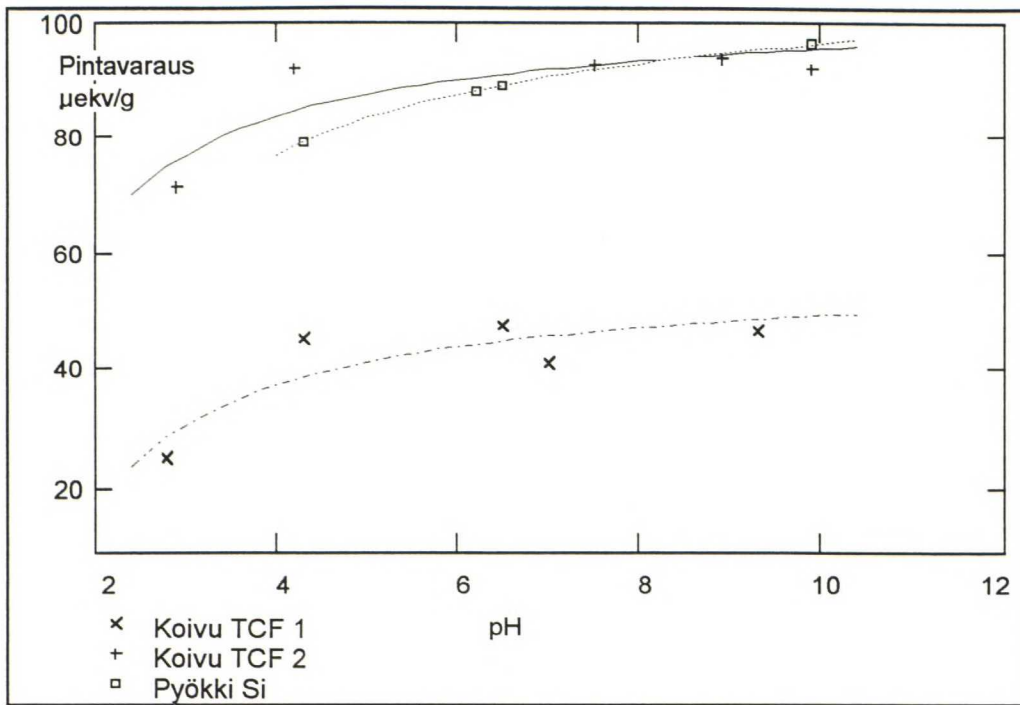
11 SELLUJEN VARAUSMITTAUKSET

Sellujen pintavarauksia mitattiin selvittämään erilaisten sellujen lähtövarauksia ennen kemikaalilisäyksiä. Nämä olivat pohjoismaisia, kuivattuja, ECF- ja TCF-valkaistuja mänty- ja koivusulfaattiselluja sekä valkaistu pyökkisulfiittisellu. Liitteessä 3 on likimääräinen kuvaus käytettyjen sellujen valkaisumenetelmistä. Pintavaraukset mitattiin polyelektrolyyt-tititrauksella pH:n funktiona (liite 1).

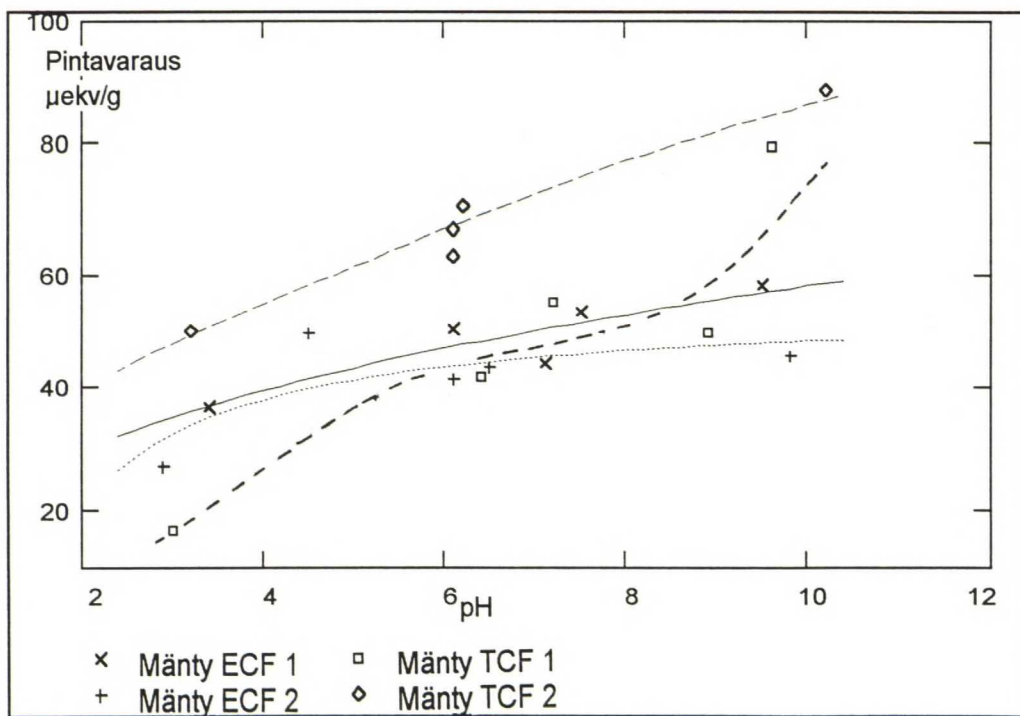
Tulokset on esitetty kuvissa 54-56. Koivu ECF 3 ja mänty ECF 1 olivat arkkikokeissa käytetyt sellut. Tuloksissa molemmat otsonivalkaistut TCF-sellut, Koivu TCF 2 ja mänty TCF 2, sekä pyökkisulfiitti erottuvat selvästi muita anionisempina verrattaessa pH:ssa 7. TCF-sellujen osalta syynä lienee muita suurempi jäännösligniinipitoisuus ja pyökkisulfiittisellun osalta suurempi hemiselluloosapitoisuus. Muuten koivusellujen varaukset olivat Koivu ECF 3:a lukuunottamatta samalla tasolla mäntysellujen kanssa.



Kuva 54. ECF-koivusulfaattisellujen pintavarauksia pH:n funktiona.



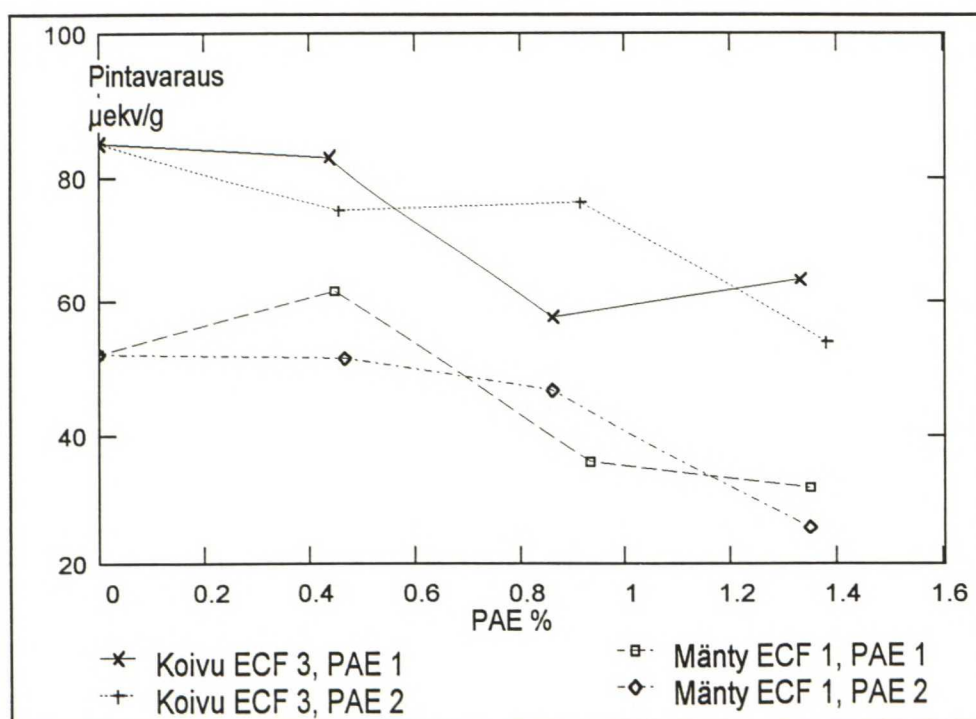
Kuva 55. TCF-koivusulfaattisellujen ja pyökkisulfiittisellun pintavarauksia pH:n funktiona.



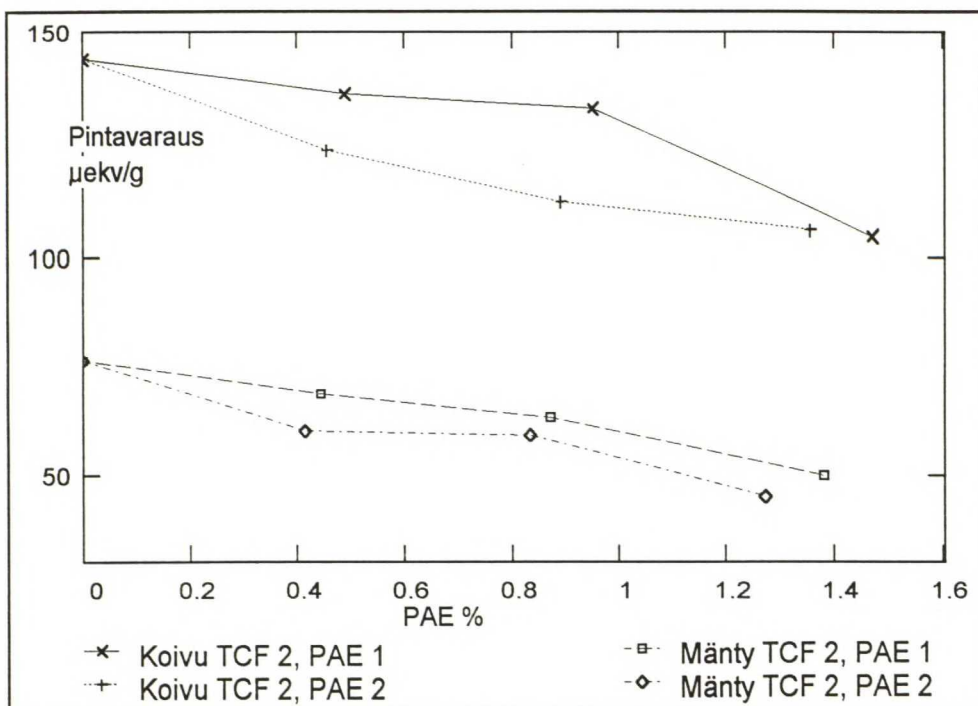
Kuva 56. ECF- ja TCF-mäntysulfaattisellujen pintavarauksia pH:n funktiona.

PAE 1:n ja PAE 2:n vaikutusta neljän sellun pintavaraukseen tutkittiin polyelektolyyttititrauksella. Selluiksi valittiin koivu ECF 3, mänty ECF 1, koivu TCF 2 ja mänty TCF 2 edustamaan eri anionisuustasoja. Titraukset suoritettiin vakio-pH:ssa $7 \pm 0,5$. PAE-hartsia lisättiin pH-säädön (0,1 M NaOH) jälkeen ja annettiin sen adsorboitua 10 min ennen kationisen polymeerin lisäystä. Tulokset on esitetty kuvissa 57 ja 58.

Ilman PAE-lisäystä sellujen pintavarausarvot olivat hieman korkeammat kuin edellä johtuen kationisen polyelektrolyytin pienemmästä molekyylikoosta. PAE-lisäykset pudottivat pinta-varausta yllättävän vähän, eikä vähiten anioninenkaan sellu, mänty ECF 1, vielä muuttunut kationiseksi. Tulosten perusteella PAE-hartsien välillä ei ollut selvää eroa.



Kuva 57. PAE-hartsilisäyksen vaikutus ECF-sellujen pintavaraukseen.



Kuva 58. PAE-hartsilisäyksen vaikutus TCF-sellujen pintavaraukseen.

Muutamien hylkymassojen anionisuuksia vertailtiin toisiinsa ja toisaalta "tuoremassaan" ja ECF-mäntysulfaattimassaan titraamalla suodos kuten arkkikokeissa (liite 1). Hylkypaperi pulpperoitiin Valley-hollanterissa samalla tavalla kuin arkkikokeissa ja laimennettiin ionivaihdetulla vedellä sakeuteen 0,35 %. Hylkyä verrattiin arkkikokeiden massaseokseen (ennen kemikaaleja, sakeus 0,35 %) ja mäntysulfaattimassaan (mänty ECF 1, sakeus 0,35 %).

Tulokset on esitetty taulukossa 6. Tuloksista nähdään, että hyllyn tuhkapitoisuuden lisäksi päällysteen laatu, kuten pigmenttikoostumus sekä side- ja muiden lisäaineiden määrä ja laatu, vaikuttavat ratkaisevasti anionisuuteen, kun oletetaan hylkypaperin rungon merkityksen anionisuuteen olevan huomattavasti päällystettä pienemmän. Raakapaperihyllyn anionisuus oli odotetusti lähellä arkkikokeiden massaseoksen anionisuutta.

Taulukko 6. Hylkymassojen, arkkikokeiden massaseoksen sekä mäntysulfaattimassan anionisuuksia.

	Tuhka %	Anionisuus $\mu\text{ekv/l}$
Arkkikokeissa käytetty hylky	27	280,1
Pakkauspaperi- hylky	28	143,6
Pakkauspaperin raakapaperi- hylky	6	109,1
ECF-mänty SA SR 23	0	32,7
Arkkikokeiden massaseos	n. 9	95,5

Suuret erot sellujen pintavarauksissa kielivät eroista kuitupinnan muissakin ominaisuuksissa, kuten huokoisuudessa. Pintavarauseroilla on vaikutus esim. PAE:n kiinnittymiseen sekä edelleen märänpään systeemin kokonaisvaraukseen ja näin muiden kationisten lisäaineiden adsorptioon ja toimintaan. Tämä on otettava huomioon käytettäessä pintavaraukseltaan ja muilta pintaominaisuuksiltaan erilaisia selluja paperinvalmistuksessa. Toisaalta on huomattava myös hylkymassan ja sen vaihteluiden vaikutus systeemin varaustilaan.

12 PAPERIKONEHAVAINNOT

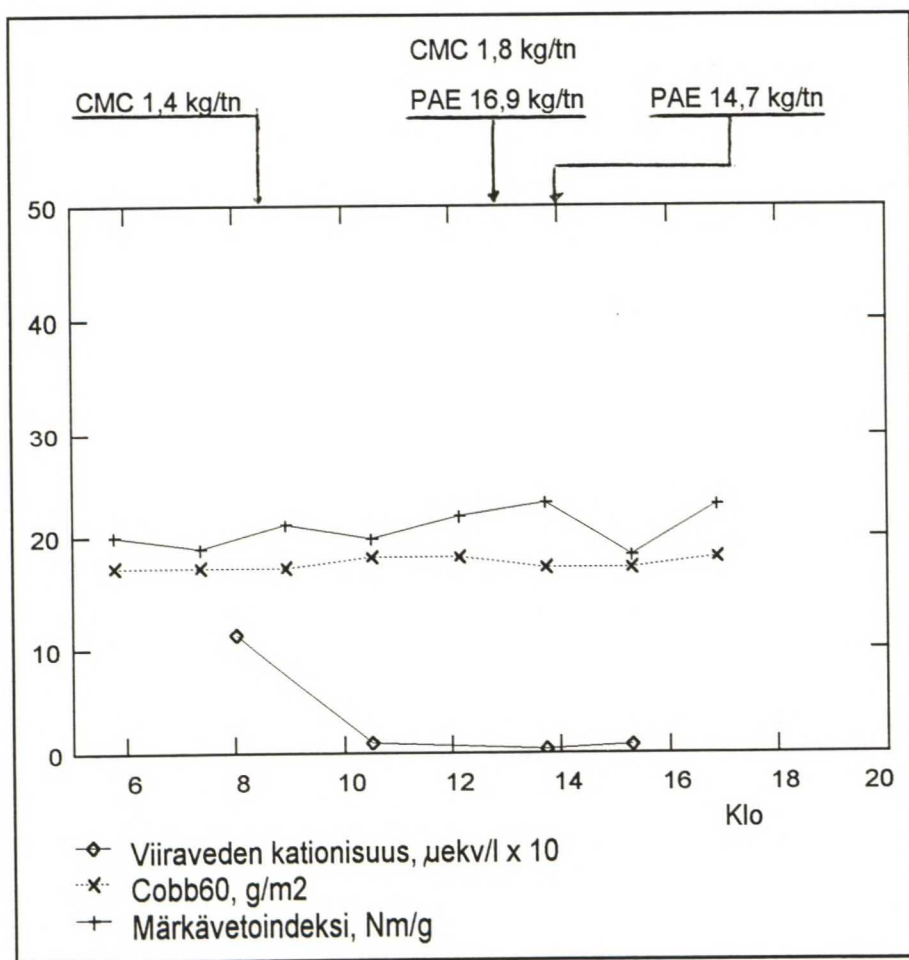
Havainnoissa tarkasteltu paperikone valmistaa pääasiassa erilaisia toispuoleisesti päällystettyjä etikettipapereita ja niiden pohjapapereita, joista osa on märkälujia wet glue-laatuja. Seuraavassa on tärkeimpiä konetta kuvaavia seikkoja:

- * Valkaistut sulfaattipaalimassat, neutraali pH
- * Reikätelaperälaatikko, tasoviira, viirarulla
- * Nopeus n. 300 m/min
- * Teräpäällystysyksikkö
- * Runkopaperin tyypillinen neliömassa 50-70 g/m²
- * Kaavio massa- ja kiertovesijärjestelmästä on liitteessä 4.

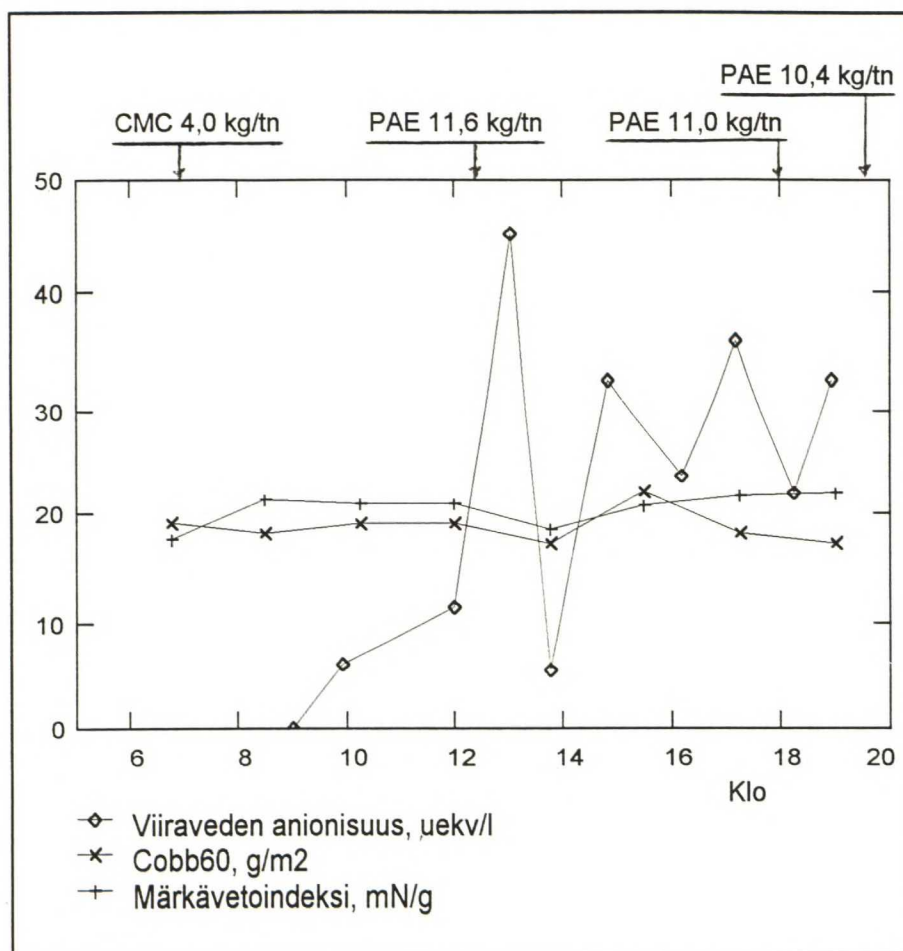
Seuraavassa on esitetty esimerkinomaisesti eräitä paperikoneella tehtyjä havaintoja, jotka koskevat laboratoriossa tutkittuja ilmiöitä. Esimerkit ovat eri ajoista, joissa massasuhteet, täyteainemäärät ja neliömassat vaihtelevat jonkin verran paperilaadusta riippuen. Vaihtelut ovat kuitenkin niin pieniä, että niiden merkitys seuraavassa tarkasteltaviin suureisiin on vähäinen. Paperin laatuarvojen sekä viiraveden ja hyllyn varaustilan mittausmenetelmät on selostettu liitteessä 1. Varaustila- ja retentioarvot perustuvat osittain L. Vainion ja T. Fauchonin mittauksiin /75/.

12.1 CMC märkälujassa ajossa

Kuvissa 59 ja 60 on kaksi esimerkkiä CMC:n tehostavasta vaikutuksesta PAE:lla suoritettavaan märkälujaliimaukseen paperikoneella hydrofobiliiman ollessa AKD 1:tä vastaava. PAE-annosta pystyttiin vähentämään pienenkin CMC-lisäyksen ansiosta. CMC-lisäys näkyi myös viiraveden varaustilassa muuttaen sitä anionisempaan suuntaan. Lisäksi CMC:n on todettu vähentävän rainan tarttumista puristinteloihin, sillä telojen kaavareille kertyvän "jätteen" määrä on pudonnut ei-märkälujien ajojen tasolle CMC:n käyttöönoton jälkeen.



Kuva 59. Märkävetoindeksi, Cobb₆₀ ja viiraveden varaustila märkälujan etikettipaperiajojen aikana. CMC-lisäyksen vaikutus. Liimat AKD 1,9 kg/tn, PAE 2-annos alussa 19,7 kg/tn.

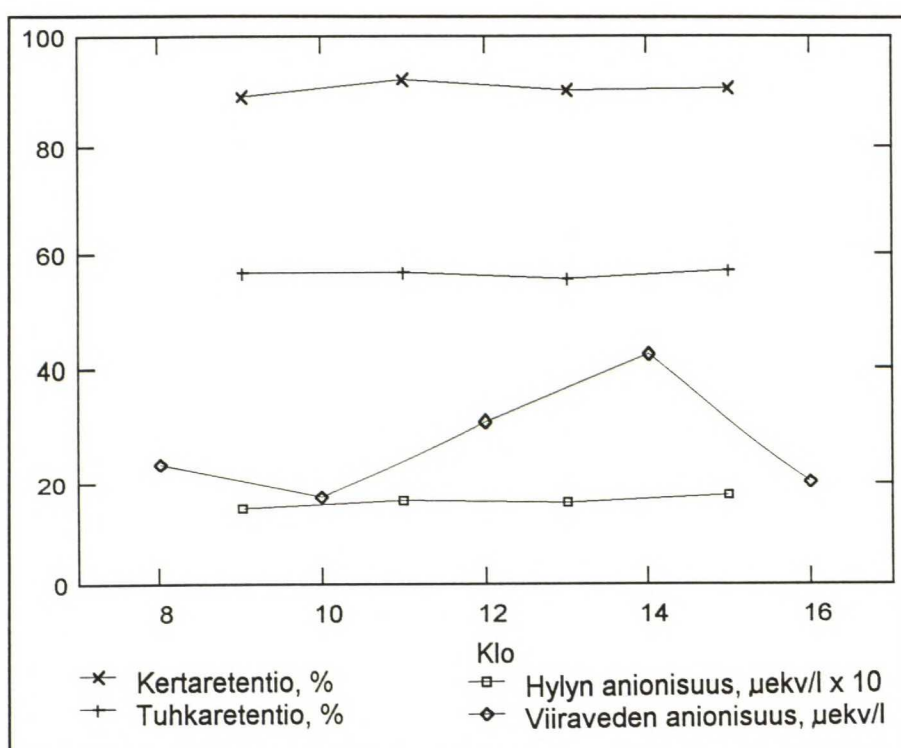


Kuva 60. Märkävetoindeksi, Cobb₆₀ ja viiraveden varaustila märkälujan etikettipaperiajon aikana. CMC-lisäyksen vaikutus. Liimat AKD 3,2 kg/tn, PAE-hartsia PAE 2:ta vastaava tuote, annos 12,8 kg/tn.

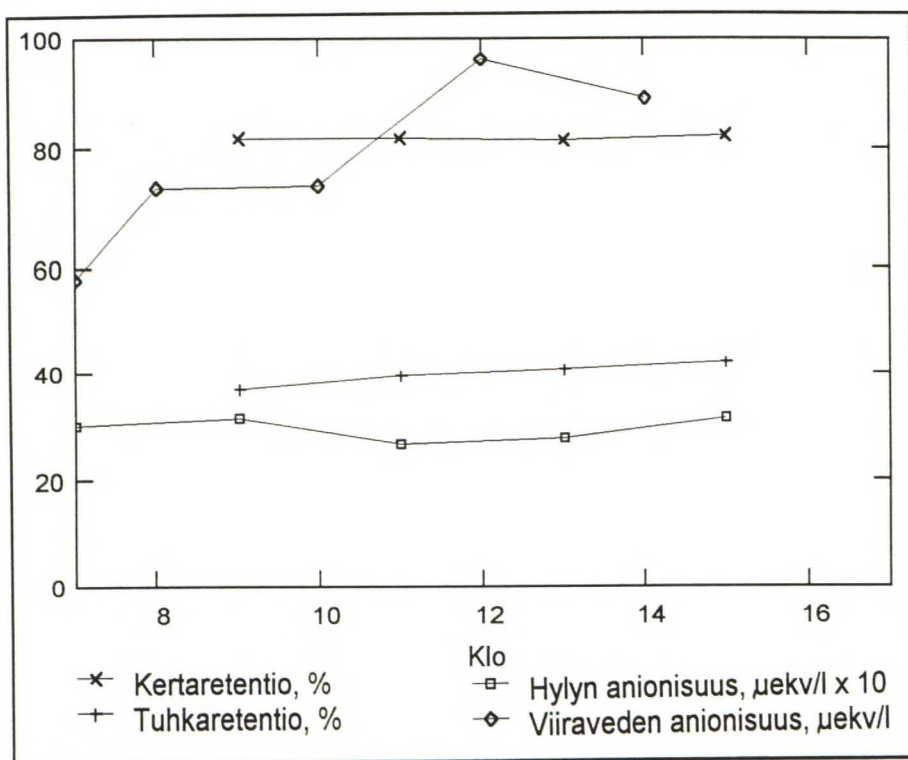
12.2 Retentio

Retentiosysteeminä paperikoneella on kationinen tärkkelys ja kolloidinen piihappo. Ne annostellaan yleisimmästä käytännöstä poiketen siten, että mikropartikkeli (kolloidinen piihappo) annostellaan ensin sekoituspumpun imupuolelle ja polymeeri (tärkkelys) sekoituspumpun ja painesihdin väliin, liite 4. Määrät ovat n. 190 g/tn kolloidista piihappoa ja 5,6 kg/tn tärkkelystä. Tärkkelys on sama kuin laboratoriokokeissa käytetty.

Kuvissa 61 ja 62 on esimerkit kahdesta ei-märkälujasta ajosta, joissa retentiokemikaalien annostuspaikat ovat keskenään päinvastaiset. "Käännetty" annostus toimii paperikoneella jopa paremmin kuin ns. normaali annostus antaen hieman paremman tuhkaretention. On kuitenkin huomattava, että kuvassa 62 viiravesi on anionisempi johtuen anionisemmasta hylystä. Retentiosysteemi ei ole kovin herkkä sulpun (viiraveden) varaustilan vaihteluille, mutta tuhkaretentio kuitenkin huononee hieman anionisuuden kasvaessa. Vedenpoistossa ei ole oleellisia eroja lisäysjärjestysten välillä.

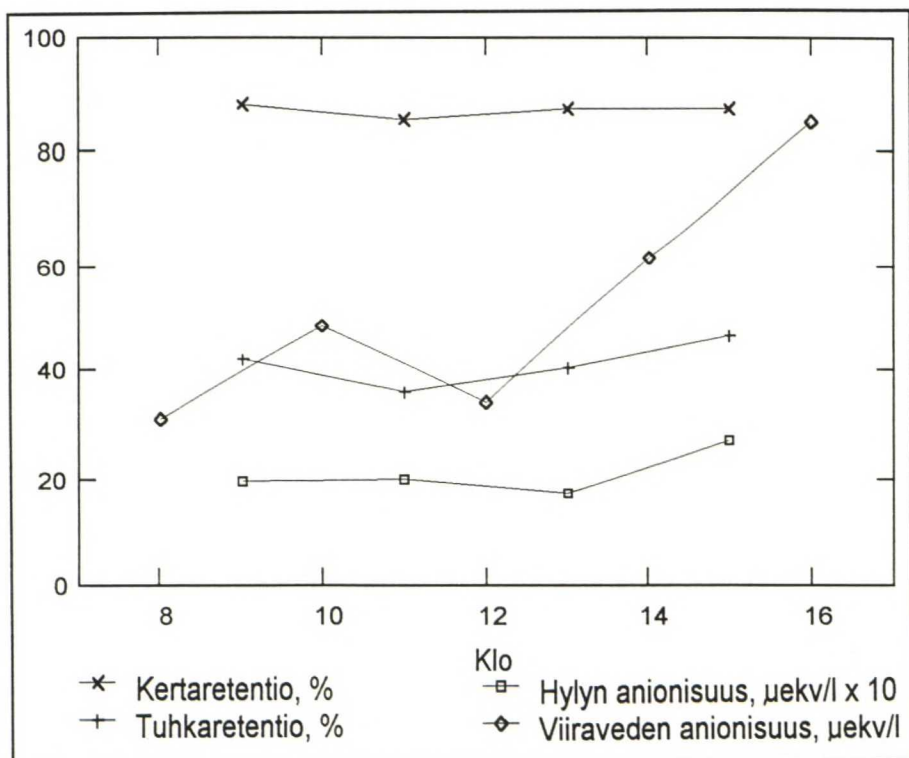


Kuva 61. (Kokonais)kertaretentio ja tuhkaretentio sekä viiraveden ja hyllyn varaustilat ei-märkälujassa ajossa. Retentiokemikaalien lisäysjärjestys kolloidinen piihappo, kationinen tärkkelys. AKD 1,7 kg/tn.



Kuva 62. (Kokonais)kertaretentio ja tuhka-retentio sekä viiraveden ja hylyn varaustilat ei-märkälujassa ajossa. Retentiokemikaalien lisäysjärjestys kationinen tärkkelys, kolloidinen piihappo. AKD 1,7 kg/tn.

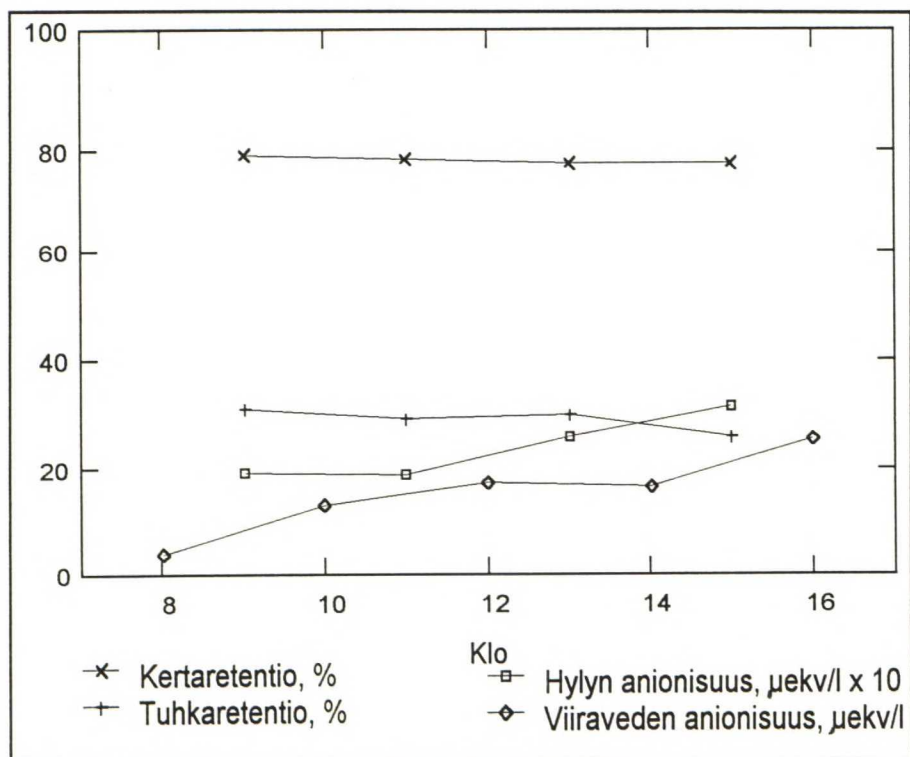
Pitkäviiveisen tärkkelyksen lisääminen (8,0 kg/tn hollanteriin) ei oleellisesti parantanut retentioita silloin, kun lisäysjärjestys "lyhyen viiveen" kemikaaleilla oli kationinen tärkkelys, kolloidinen piihappo, kuva 63.



Kuva 63. (Kokonais)kertaretentio ja tuhka-retentio sekä viiraveden ja hylyn varaustilat ei-märkälujassa ajossa. Tärkkelystä hollanteriin 8,0 kg/tn. Retentiokemikaalien lisäysjärjestys kationinen tärkkelys, kolloidinen piihappo. AKD 1,6 kg/tn.

Märkälujissa ajoissa retentiot ovat yleensä ei-märkälujia alemmalla tasolla, kuva 64. Ilmiö on päinvastainen kuin DDJ-kokeissa, joissa liimat pikemminkin paransivat tuhka-retentiot. DDJ:ssä käytettiin kuitenkin eri hydrofobiliimaa (kationinen hartsiliima) ja myös olosuhteet ovat aina erilaiset kuin paperikoneella "simulointi"pyrkimyksestä huolimatta. Paperikoneella massa joutuu vielä retentioaineiden lisäyksen jälkeen voimakkaiden leikkausvoimien kohteeksi painesihdissä ja myös suotautumisolosuhteet eroavat laboratorio-olosuhteista. Myöskin kemikaalikonsentraatiot ovat erilaiset johtuen niiden

akkumuloitumisesta kiertoveteen. Niinpä paperikoneella on märkälujissa ajoissa ilmeisesti liikaa kationista polymeeria retentiosysteemin toiminnan kannalta, vaikka viiravesi onkin vielä lievästi anioninen. Eri asia on PAE-hartsin yliannostustilanne (kuva 59), jolloin viiravesi on voimakkaan kationinen ja retentiot huonoja.



Kuva 64. (Kokonais)kertaretentio ja tuhka-retentio sekä viiraveden ja hyllyn varaustilat märkälujassa ajossa. Retentiokemikaalien lisäysjärjestys kolloidinen piihappo, kationinen tärkkelys. PAE (PAE 2:ta vastaava) 11,1 kg/tn, AKD 1,7 kg/tn.

13 JATKOTUTKIMUSAIHEITA

CMC:n ja myöskin muiden sopivien anionisten polymeerien käyttöä PAE-hartsin yhteydessä tulisi tutkia ottaen huomioon kustannukset ja saavutettava hyöty. Erityisesti tulisi varmistaa kalsiumkarbonaattia sisältävien arkkien yhteydessä esille tullut CMC:n "avustava" vaikutus hartsiliimaukseen sekä tutkia tämän ilmiön syitä.

Retentio- ja vedenpoistokokeiden osalta tulisi kehittää laboratoriomenetelmiä siten, että niillä saadaan tuotannon ilmiöitä vastaavia tuloksia erityisesti silloin, kun tutkitaan liimojen ja muiden lisäaineiden vaikutusta retentioon ja vedenpoistoon. Esim. työssä kokeiltua DDA-laitteen suodoksen kierrätystä voitaisiin kehittää ja soveltaa edelleen myös DDJ-laitteeseen.

Erilaisista keitto- ja valkaisumenetelmistä johtuvien, sellujen pintakemiallisissa ominaisuuksissa esiintyvien erojen vaikutusta paperikoneen märänpään systeemin ja lisäaineiden toimintaan voitaisiin selvittää.

Paperikonehavaintojen perusteella tulisi löytää keinoja parantaa erityisesti märkälujien ajojen tuhketenttiä. Tällöin olisi mahdollista saada aikaan kustannussäästöjä parantuneen TiO_2 -, AKD- ja PAE-hartsiretention myötä. Keinoja voisivat olla esim. retentiokemikaalien annostusmuutokset ja annostuspaikkamuutokset. Annostusmuutoksia toteutettaessa on kuitenkin otettava huomioon kemikaalilisäyksen tuomat kustannukset suhteessa mahdollisiin säästöihin. Annostuspaikan osalta voitaisiin testata annostuspaikkojen siirtämistä kokonaisuudessaan eteenpäin samalla annostusjärjestystä muuttaen. Tällöin kationinen tärkkelys syötetään ennen painesihtiä ja kolloidinen piihappo sen jälkeen huolehtien kolloidisen piihapon riittävästä sekoittumisesta massan joukkoon. Niin märkälujissa kuin ei- märkälujissakin ajoissa tulisi pyrkiä pitämään viiraveden varaustila vakiona lievästi

anionisella alueella hylyn anionisuuden vaihteluista huolimatta. Keinoja tähän ovat viiraveden ja hylyn varaustilan säännöllinen seuraaminen ja varaustilan säätö sopivalla kationisella kemikaalilla.

Lisäksi voitaisiin tutkia kiertovesisysteemin sulkemisasteen nostamisen vaikutuksia märänpään kemikaalien toimintaan.

14 KOKEELLISEN OSAN YHTEENVETO

Kokeellisessa osassa tutkittiin pääosin laboratoriossa samanaikaista märkäluja- ja hydrofobiliimausta lähtökohtana wet glue-etikettipaperin laatuvaatimukset. Erityisesti tarkasteltiin liimojen yhteisvaikutuksia ja myöskin niiden vaikutusta mikropartikkeli-retentiosysteemien toimintaan. Pääosin kokeet suoritettiin neutraalissa pH:ssa.

PAE-hartsin todettiin tehostavan sekä kationisella hartsiliimalla että AKD-liimalla suoritettua hydrofobiliimausta. PAE myöskin retentoi tehokkaasti anionisen AKD:n, joka ilman erityistä retentioainetta ei retentoitunut lainkaan. Kahden molekyylipainoltaan erilaisen PAE-hartsin välillä ei ollut oleellista toiminnallista eroa. Kokeissa käytetyn kationisen hartsiliiman todettiin häiritsevän märkälujaliimausta. Kationinen hartsiliima ja PAE-hartsit yhdessä pudottivat sulpun pH:ta voimakkaasti ilman puskurointia samalla kun ne pienensivät voimakkaasti sulpun anionisuutta.

Vaikka kationinen hartsiliima toimii neutraalissa pH:ssa, pH:n nostaminen lievästi alkaliselle alueelle ja/tai kalsiumkarbonaattimäärän nostaminen aiheuttivat liimauksen heikentymisen. GCC häiritsi sekä märkäluja- että hydrofobiliimausta vähemmänkuin PCC. CMC tehosti PAE-hartsin toimintaa kalsiumkarbonaattia ja AKD:ta käytettäessä. CMC:n PAE-hartsin toimintaa

tehostava vaikutus havaittiin myös paperikoneella. Kalsiumkarbonaattia käytettäessä CMC tehosti yllättäen hartsiliiman toimintaa parantamatta oleellisesti märkälujuuutta.

Arkkikokeiden perusteella AKD näyttää olevan kokeissa käytettyä kationista hartsiliimaa parempi vaihtoehto märkälujan wet-glue-etikettipaperin valmistuksessa neutraalissa tai lievästi alkalisisä pH:ssä, jossa kovaliimauksen saavuttaminen taloudellisella hartsiliima-annoksella on vaikeaa. Lisäksi kationinen hartsiliima saattaa häiritä märkälujaliimausta. Anioninen AKD tullee kysymykseen vain mikäli koneella ajetaan ainoastaan märkälujia lajeja, mutta toisaalta sillä ei ole etuja kationiseen AKD:hen verrattuna.

MF-hartsä ja kationinen hartsiliima antoivat lievästi happamassa pH:ssä vastaavan märkälujuuden ja hydrofobiliimauksen kuin neutraalialueen kemikaalit. Hylyn sisältämä kalsiumkarbonaatti ei heikentänyt liimojen toimintaa. Tämän perusteella on mahdollista haluttaessa ajaa ei-märkälujat lajit neutraalissa pH:ssä ja laskea pH happamalle alueelle märkälujien lajien ajaksi käyttäen hydrofobiliimana kationista hartsia.

DDJ-kokeissa PAE ja kationinen hartsiliima paransivat tuhketenttiä kahden mikropartikkelisysteemin yhteydessä. Paperikoneella kuitenkin märkälujissa (PAE, AKD) ajoissa tuhketenttio putoaa verrattuna ei-märkälujiin lajeihin. Tähän vaikuttanevat DDJ:hin nähden korkeammat kemikaalikonsentraatiot vesikierrosta johtuen sekä erilaiset olosuhteet ennen suotautumista ja suotautumisen aikana. DDA:ssa PAE-hartsä ja kationinen hartsiliima joko paransivat tai huononsivat vedenpoistoa tapauksesta riippuen.

Sulfaattisellujen pintavarauksissa mitattaessa otsonivalkaistujen TCF-sellujen jäännösligniinipitoisuus ja vertailun vuoksi mukana olleen pyökkisulfiittisellun hemiselluloosapitoisuus lienevät syynä muita suurempaan anionisuuteen. Suurehkokaan

PAE-hartsiansiannos ei vielä muuttanut pintavarausta kationiseksi. Pintavarauserot vaikuttavat kuitenkin PAE:n kiinnittymiseen sekä edelleen määränpään systeemin kokonaisvaraukseen ja näin muidenkin kationisten lisäaineiden adsorptioon ja toimintaan.

LÄHDELUETTELO

1. Neimo, L., Hapan hydrofobiliimaus. INSKO, julkaisu 158-87, Lisäaineet paperin valmistuksessa. s. XIII B 1- XIII B 17.
2. Liu, J., Sizing with rosin and alum at neutral pH. Pap. Technol. 34(1993)8, s. 20-25.
3. Dunlop-Jones, N., Wet-strength chemistry. In: Roberts, J., C. (toim.). Paper Chemistry. Glasgow 1991, Blackie & Son Ltd. s. 76-96.
4. Arvela, P., Paperin sorptio-ominaisuudet. In: Arjas, A. (toim.). Paperin valmistus. 2. painos. Turku 1983, Suomen paperi-insinöörien yhdistys/ Teknillisten tieteiden akate-mia. s. 253-270.
5. Shaw, D. J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4. painos. Oxford 1992, Butterworth-Heinemann Ltd. 306 s.
6. Gess, J. M., The measurement of sizing in paper. Tappi 64(1981)1, s. 35-39.
7. Price, D., Osborn, R. H., Davis, J. W., New method for the measurement of sizing in paper. Tappi 36(1953)1, s. 42-45.
8. Neimo, L., Application of polyaluminium Chloride (PAC) in rosin sizing of paper. Chemistry of papermaking. Manchester, 28-29 January, 1992. Pira
9. Gess, J. M., The sizing of paper with rosin and alum at acid pH. In: Roberts, J., C. (toim.). Paper Chemistry. Glasgow 1991, Blackie & Son Ltd. s. 97-113.

10. Gess, J. M., Rosin sizing. Sizing short course. Nashville, TN, April 8-10, 1992. Atlanta 1992. TAPPI Press. s. 57-63.

11. Subrahmanyam, S., Biermann, C. J., Generalized rosin soap sizing with coordinating elements. Tappi J. 75(1992)3, s.223-228.

12. Ehrnhardt, S. M., Gast, J. C., Cationic dispersed rosin sizes. Papermakers Conference. Chicago, IL, April 11-13, 1988. Atlanta 1988. TAPPI Press. s. 181-187.

13. Neimo, L., Alunan osuus ja merkitys märkäpään kemiassa. INSKO, julkaisu 158-87, Lisäaineet paperin valmistuksessa. s. XIII A 1- XIII A 17.

14. Arnson, T. R., The chemistry of aluminum salts in papermaking. Sizing short course. Atlanta, GA, April 8-10, 1987. Atlanta 1987. TAPPI Press. s. 31-37.

15. Wortley, B. H., Polyaluminum chloride and calcium carbonate application in papermaking. Neutral/Alkaline Papermaking Short Course. Orlando, FL, October 16-18, 1990. Atlanta 1990. TAPPI Press. s. 119-124.

16. Hayden, P. L., Rubin, A. J., Systematic Investigation of the Hydrolysis and Precipitation of Aluminum (III). In: Rubin's Aqueous - Environmental Chemistry of Metals. 1974. Ann Arbor Science. s. 317-.

17. Wortley, B. H., Bonding with polyaluminum chloride makes neutral rosin sizing possible. Pulp Pap. 64(1990)11, s. 131-133.

18. Davison, R. W., The sizing of paper. Tappi 47(1964)10, 609-616.

19. Davison, R. W., The sizing of paper. Tappi 58(1975)3, 48-57.

20. Strazdins, E., Factors Affecting the Electrokinetic Properties of Cellulose Fibers. Tappi 55(1972)10, s. 1691-1695.

21. Strazdins, E., Mechanical aspects of rosin sizing. Tappi 60(1977)10, s. 102-104.

22. Gess, J. M., Rosin sizing: A New approach. Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 5-8, 1982. Atlanta 1982. TAPPI Press. s. 9-12.

23. Gess, J. M., Rosin sizing of papermaking fibers. Tappi J. 72(1989)7, s. 77-86

24. Colasurdo, A. R., Rosin sizing at neutral pH. Neutral/Alkaline Papermaking Short Course. Orlando, FL, October 16-18, 1990. Atlanta 1990. TAPPI Press. s. 71-78.

25. Podd, B. D., Using cationic rosin sizing agents. World pulp & Paper Technology 1990, s. 243-247.

26. Roberts, J. C., Neutral and alkaline sizing. In: Roberts, J., C. (toim.). Paper Chemistry. Glasgow 1991, Blackie & Son Ltd. s. 114-131.

27. Cates, R. E., Dumas, D., H., Evans, D., B., Alkyl Ketene Dimer Sizes. In: Reynolds, W. F. (Toim.). Sizing of Paper. 2. painos. Atlanta 1989, TAPPI Press. s. 33-50.

28. Lindström, T., Söderberg, G., On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 1. Studies on the amount of alkylketene dimer required for sizing different pulps. Nord. Pulp & Pap. Res. J. 1(1986)1, s. 26-33.

29. Lindström, T., O'Brian, H., On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 2. The kinetics of reaction between alkylketene dimers and cellulose. Nord. Pulp & Pap. Res. J. 1(1986)1, s. 34-42.

30. Lindström, T., Söderberg, G., On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 3. The role of pH, electrolytes, retention aids, extractives, Ca-ligno-sulfonates and mode of addition on alkylketene dimer retention. Nord. Pulp & Pap. Res. J. 1(1986)2, s. 31-38.

31. Lindström, T., Söderberg, G., On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 4. The effects of HCO_3^- ions and polymeric reaction accelerators on the rate of reaction between alkylketene dimers and cellulose. Nord. Pulp & Pap. Res. J. 1(1986)2, s. 39-45.

32. Bottorff, K. J., Sullivan, M. J., New insights into the AKD sizing mechanism. Nord. Pulp & Pap. Res. J. 8(1993)1, s. 86-95.

33. Farley, C. E. Sizing with alkenyl succinic anhydride (ASA). Sizing Short Course. Nashville, TN, April 8-10, 1992. Atlanta 1992. TAPPI Press. s. 87-91.

34. McCarthy, W. S., Stratton, R. A., Effects of drying on ASA esterification and sizing. Tappi J. 70(1987)12, s. 117-121.

35. Farley, C. E., Use of alum to improve ASA sizing efficiency in alkaline paper. Papermakers Conference. Seattle, WA, April 8-10, 1991. Atlanta 1991. TAPPI Press. s.433-438.

36. Trksak, R. M., Aluminum compounds as cationic donors in alkaline papermaking systems. Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 23-26, 1990. Atlanta 1990. TAPPI Press. s. 229-237.

37. Nyblom, I., Paperin märkälujaliimaus. INSKO, julkaisu 158-87, Lisäaineet paperin valmistuksessa. s. IV 1- IV 15.

38. Westfelt, L., Chemistry of paper wet strength. I. A survey of mechanism of wet-strength development. Cellulose Chem. Technol. 13(1979), s. 813-825.

39. Espy, H. H., The effects of pulp refining on wet-strength resin. Tappi J. 70(1987)7, s. 129-133.

40. Espy, H. H., Rave, T. W., The mechanism of wet-strength development by alkaline-curing amino polymer-epichlorohydrin resins. Tappi J. 71(1988)3, s. 133-137.

41. Bates, N. A. Polyamide-Epichlorohydrin wet-strength resin. II: A study of the mechanism of wet-strength development in paper. Tappi 52(1969)6, s. 1162-1168.

42. Wågberg, L., Björklund, M., On the mechanism behind wet strength development in papers containing wet strength resins. Nord. Pulp & Pap. Res. J. 8(1993)1, s. 53-58.

43. Hamerstrand, G. E., Hofreiter, B. T., Kay, D. J., Rist, C. E., Dialdehyde starch hydrazones - Cationic agents for wet-strength paper. Tappi 46(1963)7, s. 400-404.

44. Espy, H. H., The chemistry of wet-strength broke repulping. Progress in Paper recycling 1(1992)4, s. 17-23.

45. Jaycock, M. J., Swales, D. K., The theory of retention. Pap. Technol. 35(1994)10, s. 26-33.

46. Horn, D., Linhart, F., Retention aids. In: Roberts, J. C. (toim.). Paper Chemistry. Glasgow 1991, Blackie & Son Ltd. s. 44-62.

47. Stratton, R. A., Introduction to retention and drainage mechanisms. Retention and Drainage Short Course. Washington, D. C., April 12-14, 1989. Atlanta 1989. TAPPI Press. s. 1-4.

48. Duffy, B. P., A microparticle retention approach to papermaking. Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 18-21, 1993. Atlanta 1993. Tappi Press. s. 171-175.

49. Nilsson, L., Carlson, U., Improvements in the production of boards with a silica microparticle system approach. Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 18-21, 1993. Atlanta 1993. Tappi Press. s. 181-186.

50. Moberg, K., A visual perspective on microparticles. Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 18-21, 1993. Atlanta 1993. Tappi Press. s. 115-127.

51. Volk, H., Friedrich, R. E. In: Davidson, R. L. (toim.). Handbook of Water-soluble Gums and Resins. New York 1980, McGraw-Hill Book Company. Chapter 16.

52. Schuster, M., Charge measurement - What it means and how to use it. Optimizing & Troubleshooting Retention & Drainage Short Course. San Francisco, CA, April 27-29, 1994. Atlanta 1994. Tappi Press. s. 29-55.

53. Farley, C. E., The role of electrokinetics in papermaking. Applications in Wet End Chemistry. Portland, OR, November 10-12, 1993. Atlanta 1993. TAPPI Press. s. 1-9.

54. Brouwer, P. H., The interrelation between zeta-potential and cationic or anionic demand to achieve highest retentions. Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 23-25, 1990. Atlanta 1990. Tappi Press. s. 19-30.

55. Strazdins, E. Applications of elektrokinetics to papermaking. Retention and Drainage Short Course. Washington, D. C., April 12-14, 1989. Atlanta 1989. TAPPI Press. s. 15-18.

56. Britt, K. W., Unbehend, J. E., Tappi 59(1976)2, s. 67-70.

57. Allen, L. H., Yaraskavitch, I., Dual polymer retention aids - a review. Retention and Drainage Short Course. Washington, D. C., April 12-14, 1989. Atlanta 1989. TAPPI Press. s. 59-61.

58. Wågberg, L., Lindström, T., Some fundamental aspects on dual component retention aid systems. Nord. Pulp. & Pap. Res. J. 2(1987)2, s. 49-55.

59. Rahman, L., Tay, C. H., Mechanisms of fines retention by polyethylene oxide in newsprint furnishes. Tappi J. 69(1986)4, s. 100-105.

60. Lindström, T., Glad-Nordmark, G., Flocculation of latex and cellulose dispersions by means of transient polymer networks. Colloids and Surfaces 8(1984), s. 337-351.

61. Lindström, T., Hallgren, H., Hedborg, Fritz. Aluminum based microparticulate retention aids systems. Nord. Pulp. & Pap. Res. J. 4(1989)2, s. 99-103.

62. Pierre, C., Carré, B., Complementary between two dewatering and retention microparticle systems: "Cationic starch/ Anionic colloidal silica" and " potato starch/ Aluminium salts". Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 18-21, 1993. Atlanta 1993. Tappi Press. s. 163-170.

63. Carré, B., Starch and alumina/silica based compounds as a microparticle retention aid system. Nord. Pulp. & Pap. Res. J. 8(1993)1, s. 21-26.

64. Kajavirta, R., Mikropartikkeliteknikka märempään hallintavälineenä - Yhdistelmä synteettinen polymeeri ja bentoniitti. INSKO, julkaisu 155-88, Paperinvalmistuksen märempään kemia. XIV 1-13.

65. Lehtonen, R., Fennosil-konsepti - uutta ajattelua paperikoneen kemian hallintaan. Tehotippa (1992)2, s.2.

66. Swerin, A., Sjödin, U., Ödberg, L., Flocculation of sellulosic fibre suspensions by model microparticulate retention aids systems. Nord. Pulp. & Pap. Res. J. 8(1993)4, s. 389-398.

67. Arnold-Smith, A. K., Mallouris, M., "PASS" - the inorganic drainage and retention aid. Chemistry of papermaking. Pira 1991.

68. Honig, D. S., O'Toole, M. P., Harris, E. W., Jackson, L. A., Pawlowska, L. M., Formation improvements with polymeric microparticle systems. Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 18-21, 1993. Atlanta 1993. Tappi Press. s. 153-162.

69. Kuys, K., The effect of bleaching on the surface chemistry of high yield pulps. 46th Appita Annual General Conference. Launceston, March 30-April 3, 1992. s. 53-62.

70. Kuys, K., Qinyong, Z., Surface chemistry of total chlorine free bleached eucalypt kraft pulp. 48th Appita Annual General Conference, Melbourne, May 2-6, 1994, s. 163-168.

71. Laine, J., Stenius, P., Buchert., Spectroscopic and potentiometric studies of kraft pulp fibres. 48th Appita Annual General Conference, Melbourne, May 2-6, 1994, s. 109-115.

72. Dullinger, K., Krones Handbook of Package Decoration Technology. Regensburg 1988, Krones AG. 286 s.

73. Mauranen, P., Tärkeimmät paperi- ja kartonkilajit. In: Arjas, A. (toim.). Paperin valmistus. 2. painos. Turku 1983, Suomen paperi-insinöörien yhdistys/ Teknillisten tieteiden akatemia. s. 361-390.

74. Printing papers - properties and test methods (with a special section on label papers). Tambour International Special. (1992)3. 23 s.

75. Fauchon, T., Vainio, L., Varaustila- ja retentioseuranta Ahlström Kauttua Oy, kesä 1995.

Kokeissa käytetyt menetelmät

Arkkien valmistus

	Standardi/metodologia
Jauhatus: Valley	SCAN-C 25:76
SR-luku	SCAN-C 19:65
Arkkien valmistus: Noble & Wood	TAPPI 200 ts-66, Kuivatusrummun pinta- lämpötila 90 °C ja kuivatusaika 7 min
Sulpun varaustila (Cationic demand)	Näyte (sakeus 0,35 %) suodatettiin muovisen viirakankaan läpi (silmäkoko Ø 130 µm). Titraus Mätek-virtaus-potentiaalimittarilla virtauspotentiaaliin 0,0 mV 0,001 N poly-DADMAC-liuoksella.

Arkkien testaus

	Standardi/metodologia
Cobb ₆₀	Testaus suoritettiin arkin viirapuolelta. <ul style="list-style-type: none"> - Näytteen koko 100 mm x 100 mm - Kastuvan alueen pinta-ala 50 cm² - Vesimäärä 50 ml Muuten suoritettiin SCAN-P 12:64:n mukaan.

Kuiva- ja märkä-
vetolujuus

Alwetron TH 1

- Vetoväli 180 mm
- nopeus 21,6 mm/min
- liuskan leveys 15 mm

- Näytteiden ilmas-
tointi SCAN-P 2:75

Märkälujuuden mittaa-
miseksi liuskoja lio-
tettiin 60 s:n ajan
tislatussa vedessä
(lämpötila 23 ° C).
Tämän jälkeen ne
telattiin kevyesti
kahden imukartongin
välissä ja testattiin
välittömästi.

Kosketuskulma

SCAN-P 18:66, määrittäminen
viirapuolelta

Lipeätesti

- Paperinäytteet 1,5 cm
x 6,0 cm laitettiin
koeputkiin, joissa 5 %
NaOH-liuos.
- Koeputkia pidettiin
vesihauteella, lämpö-
tila 60 °C.
- 5 minuutin välein
koeputkia ravisteltiin
kääntämällä ne 10 krt
ylösalaissin.
- Näytteistä tarkastel-
tiin visuaalisesti mah-
dollista hajoamista tai
kuitujen irtoamista.

* Kaikki Cobb-, kosketuskulma ja märkälujuustestauksessa
käytetyt näytteet vanhennettiin (105 °C, 10 min).

Neliömassa

SCAN-P 6:75

Tuhkapitoisuus

15 h, 500 °C, ilman
esihiihtäytystä

Retentiokokeet DDJ

Standardi/menetelmä

DDJ

Britt, K. W., Retention of Additives During Sheet Formation. Tappi 56(1973)3, s. 83-86.

DDJ:n viiratyyppi

P 125

Tuhkaretentio

Suodatinpapereiden esihiillytys kaa-suliekillä, 2 h 560 °C

Vedenpoistokokeet, DDA

Standardi/Menetelmä

DDA

Forsberg, S., Bengtson, M., The Dynamic Drainage Analyser, (DDA). Papermakers Conference. Atlanta, GA, April 23-26, 1990. Atlanta 1990. TAPPI PRESS. s. 239-245.

Testiproseduuri

Aika
s

-5	Massa laitteeseen
0	Moottori alas
2	Potkuri 1500 r/min
5	1. kemikaali
29	Potkuri 1000 r/min
34	2. kemikaali
47	sekoitin seis
48	Pohjaventtiili auki
61	Huokoisuuslukema

Näytteen tilavuus oli 0,8 l ja alkualipaine 300 mbar.

Suodoksen sameus

Mittari: Analite
Yksikkö: NTU (Nephelometric Turbidity Units)

Sellujen pintavaraustitraukset

Näytteiden käsittely ja titraus

Standardi/menetelmä

* Wågberg, L., Ödberg, L., Glad-Nordmark, G., Charge determination of porous substrates by polyelectrolyte adsorption. Nord. Pulp Pap. Res. J. 4(1989)2. s. 71-76

* Terayama, H., Polym. Sci. 8(1952) s.243-

* Massanäyte n. 0,6 g, alkuperäinen tilavuus 40 ml.

* Ensimmäisessä vaiheessa (ei PAE hartsia) kationisena polymeerina käytettiin ultra-suodatettua poly-DADMAC:ia, molekyyli-massa $10 \cdot 10^5$ - $30 \cdot 10^5$ g/mol. Päätepisteen määrittäminen tapahtui virtauspotentiaalimittarilla (Mütek).

* PAE-hartsia lisätessä kationisena polymeerina käytettiin polybreenia (molekyyli-massa n. $8 \cdot 10^5$ g/mol). Päätepisteen määrittäminen tapahtui indikaattorilla (toluidiini-sininen).

PaperikonehavainnotMärkälujuus, Cobb₆₀

Kuten arkkikokeissa

Viiraveden varaustila
(Cationic demand, anionic Demand)Anioninen näyte kuten
arkkikokeissa,
kationinen näyte
titrattiin 0,001 N
NaPES-liuoksella.Hylyn varaustila
(Cationic demand)Titrattava näyte suoda-
tettiin sakeasta hyllys-
tä, joka otettiin Pk
1:n hylkykyypistä.

Retentiot

Näytteet perälaatikon
syöttöputkesta ja
viiraosan toiselta
foililta. Tuhkare-
tention määrittämisessä
ei esihiillitystä, 15 h
500 °C.

Liite 2.

Arkkikokeiden tulokset 95 %:n luottamusväleineen

PAE-hartsin märkälujaliimana, neutraali pH

1(6)

	Vetoindeksi Nm/g	+/- Nm/g	Märkäveto- indeksi Nm/g	+/- Nm/g	Cobb60 g/m ²	+/- g/m ²
Hartsiliima						
0,5 %	43.6	1.8			Läpi	
1,0 %	41.8	2.8			50.5	6.1
1,5 %	43.1	1.8			22.0	3.7
2,0 %	40.4	2.3			16.2	1.2
AKD 1						
0,05 %	44.3	1.7			Läpi	
0,10 %	43.2	0.9			17.6	0.8
0,15 %	42.9	2.7			17.5	1.9
0,20 %	42.2	2.7			16.1	0.8
AKD 2						
0,05 %	41.4	1.5			Läpi	
0,10 %	41.1	2.7			Läpi	
0,15 %	46.3	1.9			Läpi	
0,20 %	37.8	1.8			Läpi	
PAE 1, Hartsiliima						
0,50 %	45.4	3.6	6.7	0.3	15.6	1.8
0,75 %	44.8	2.7	9.6	0.5	18.5	4.5
1,00 %	50.2	2.4	13.7	0.5	14.3	1.2
1,25 %	55.0	2.2	15.1	0.8	13.9	1.7
PAE 2, Hartsiliima						
0,50 %	46.9	1.5	6.5	0.4	17.7	3.7
0,75 %	44.1	1.3	12.0	1.1	18.1	1.3
1,00 %	47.0	2.1	12.6	0.8	15.5	1.4
1,25 %	49.4	1.6	14.3	0.5	15.7	3.0
CMC, PAE 2, Hartsiliima						
0,50 %	43.2	1.5	7.3	0.7	16.8	4.0
0,75 %	42.1	1.5	9.1	0.4	15.4	0.6
1,00 %	48.9	2.5	12.4	0.8	16.0	1.1
1,25 %	46.9	1.6	12.5	0.7	14.4	0.5

2(6)

	Vetoindeksi Nm/g	+/- Nm/g	Märkäveto- indeksi Nm/g	+/- Nm/g	Cobb60 g/m2	+/- g/m2
PAE 1, AKD 1						
0,50 %	48.2	1.3	10.6	0.4	15.6	0.5
0,75 %	48.3	3.1	12.5	0.8	15.5	0.6
1,00 %	50.0	1.6	15.6	0.7	14.5	0.1
1,25 %	51.3	3.3	17.2	1.0	13.8	0.6
PAE 2, AKD 1						
0,50 %	46.3	3.7	9.4	0.6	15.8	0.2
0,75 %	47.7	1.0	12.9	1.4	14.8	0.2
1,00 %	47.1	2.3	13.6	0.7	14.3	0.2
1,25 %	45.8	1.5	14.5	1.4	14.4	0.4
CMC, PAE 2, AKD 1						
0,50 %	41.2	1.6	9.9	0.6	15.7	0.2
0,75 %	49.9	1.6	11.6	0.8	14.9	0.4
1,00 %	50.7	1.8	14.2	0.9	14.0	0.3
1,25 %	52.4	2.8	16.7	0.8	15.0	0.9
PAE 1, AKD 2						
0,50 %	50.7	1.9	10.8	0.6	16.1	0.4
0,75 %	52.2	1.9	14.0	0.9	15.2	0.6
1,00 %	45.6	2.8	14.1	1.1	14.7	0.7
1,25 %	52.3	1.5	15.9	1.0	15.1	0.2
PAE 2, AKD 2						
0,50 %	39.4	2.5	8.9	0.8	19.3	1.6
0,75 %	43.8	2.5	11.6	0.9	16.6	0.5
1,00 %	48.5	3.1	14.4	0.8	15.6	0.2
1,25 %	49.1	1.8	15.9	0.8	15.2	1.0
CMC, PAE 2, AKD 2						
0,50 %	40.4	2.4	8.8	0.9	16.4	0.1
0,75 %	49.0	1.8	12.9	0.7	15.5	1.3
1,00 %	43.4	2.3	13.0	0.7	14.7	0.4
1,25 %	57.6	2.6	15.5	0.7	14.5	0.2

Koepiste	Vetoindeksi Nm/g	+ / - Nm/g	Märkäveto- indeksi Nm/g	+ / - Nm/g	Cobb60 g/m2	+ / - g/m2
PAE 1, Hartsiliima						
1	64.4	2.3	14.1	0.8	15.7	2.7
2	63.4	3.7	14.7	0.9	14.1	1.3
3	64.7	2.5	15.9	0.5	16.0	1.4
4	59.4	6.5	14.0	2.2	15.3	0.9
PAE 2, Hartsiliima						
1	62.0	2.1	16.3	0.5	12.9	0.7
2	66.8	2.1	19.2	0.8	13.7	0.9
3	65.1	5.1	15.0	1.4	14.4	0.1
4	65.2	1.7	16.8	0.5	13.2	0.5
CMC , PAE 2, Hartsiliima						
1	62.7	2.1	15.6	1.8	14.2	0.7
2	65.8	3.0	16.9	0.5	13.0	0.5
3	62.4	4.2	15.0	0.6	13.8	0.8
4	65.7	3.6	16.0	1.0	13.8	0.3
Hartsiliima, PAE 2, käännetty						
1	63.6	5.3	17.6	2.0	14.1	0.5
PAE 1, AKD 1						
1	75.7	5.1	22.2	0.7	14.9	0.5
2	77.2	2.3	20.9	0.7	14.3	0.3
3	67.1	3.9	18.6	1.1	14.7	0.4
4	62.6	4.5	18.0	1.1	14.2	0.4
PAE 2, AKD 1						
1	71.3	3.8	21.9	1.3	15.0	0.8
2	65.3	3.0	19.2	1.0	14.5	0.6
3	67.6	5.7	18.6	1.0	15.0	0.5
4	60.3	6.9	15.5	0.9	13.6	0.3
CMC, PAE 2, AKD 1						
1	65.7	4.9	14.8	0.7	16.2	0.3
2	69.7	2.2	23.2	0.8	14.5	1.5
3	66.8	3.2	20.7	0.8	14.3	0.3
4	62.2	3.3	18.0	0.5	13.6	0.1

4(6)

Koepiste	Vetoindeksi Nm/g	+ / - Nm/g	Märkäveto- indeksi Nm/g	+ / - Nm/g	Cobb60 g/m2	+ / - g/m2
PAE 1, AKD 2						
1	74.6	2.4	18.7	1.0	15.8	0.2
2	67.9	1.9	19.6	1.1	14.5	1.1
3	67.3	2.5	18.9	0.6	15.2	0.6
4	64.9	2.4	18.4	0.4	15.3	0.7
PAE 2, AKD 2						
1	70.7	2.2	18.6	0.4	15.5	0.4
2	65.8	2.4	17.5	0.7	14.3	0.9
3	68.5	2.9	15.6	0.8	15.1	0.5
4	62.2	3.6	16.5	0.5	14.0	0.3
CMC, PAE 2, AKD 2						
1	68.6	6.8	18.9	0.6	14.6	0.6
2	62.4	2.7	18.5	1.7	13.9	0.7
3	71.5	2.6	19.6	0.7	16.1	3.2
4	68.2	4.0	18.1	0.8	15.1	0.3

Koepiste	Vetoindeksi Nm/g	+ / - Nm/g	Märköveto-		Cobb60 g/m ²	+ / - g/m ²
			indeksi Nm/g	+ / - Nm/g		
PCC, PAE 1, Hartsiliima	52.7	2.1	10.2	0.4	28.7	3.3
GCC, PAE 1, Hartsiliima	55.2	4.1	12.7	0.5	29.9	8.1
PCC, PAE 2, Hartsiliima	45.9	3.0	10.9	1.0	25.5	3.1
GCC, PAE 2, Hartsiliima	49.1	4.8	13.4	0.4	14.6	1.5
PCC, CMC, PAE 2, Hartsiliima	50.4	1.5	11.0	1.2	16.9	2.4
GCC, CMC, PAE 2, Hartsiliima	53.0	3.8	13.9	1.1	12.8	0.8
PCC, PAE 1, AKD 1	61.9	3.4	15.5	1.2	13.4	0.3
GCC, PAE 1, AKD 1	58.7	2.1	17.3	0.7	14.0	1.1
PCC, PAE 2, AKD 1	48.9	2.6	14.6	1.1	14.1	0.5
GCC, PAE 2, AKD 1	47.7	5.3	15.5	1.1	14.2	0.6
PCC, CMC, PAE 2, AKD 1	57.9	1.9	16.2	0.7	13.7	0.6
GCC, CMC, PAE 2, AKD 1	58.9	1.6	19.0	1.2	13.6	0.5
PCC, PAE 1, AKD 2	64.9	3.4	17.3	0.6	14.6	0.2
GCC, PAE 1, AKD 2	55.6	3.3	14.1	1.6	14.5	0.2
PCC, PAE 2, AKD 2	57.4	2.0	13.8	0.5	14.6	0.5
GCC, PAE 2, AKD 2	59.7	2.4	16.5	0.8	14.3	0.6
PCC, CMC, PAE 2, AKD 2	55.8	2.5	16.4	0.7	14.4	0.7
GCC, CMC, PAE 2, AKD 2	63.9	2.8	19.5	1.1	13.2	0.2

MF-hartsin märkälujaliimana, hapan pH

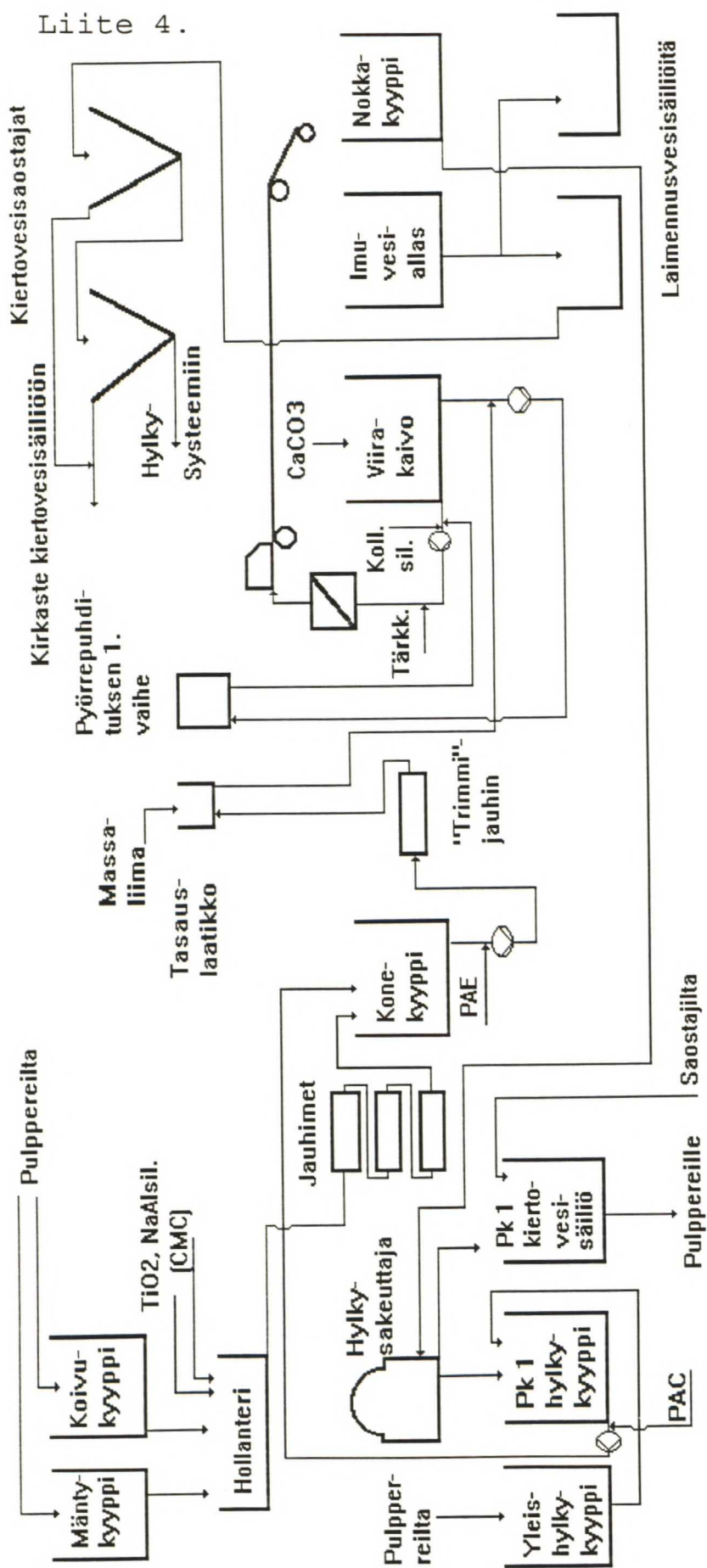
6(6)

Vanhennusaika	Vetoindeksi	+ / -	Märkäveto- indeksi	+ / -	Märkäveto- indeksi	+ / -	Cobb60	+ / -
	Nm/g	Nm/g	Nm/g	Nm/g	Nm/g	Nm/g	g/m ²	g/m ²
Raakapaperihylky								
0.5 %	45.6	1.6	9.6	0.6	11.3	0.6	15.8	0.3
1.0 %	53.6	1.1	10.1	0.8	12.3	1.0	14.6	0.5
1.5 %	55.3	4.7	11.8	0.7	15.1	1.1	13.2	0.2
Päällystetty hylky								
0.5 %	55.1	2.1	9.2	1.3	9.4	0.7	15.4	0.3
1.0 %	61.4	3.5	11.8	0.3	12.0	0.5	14.3	0.2
1.5 %	57.7	2.8	11.8	0.7	15.8	1.4	14.9	0.3

Liite 3.

Sellujen pintavarausmittauksissa käytettyjen sulfaattisellujen valkaisuusekvenssit

Koivu ECF 1	O D EO D EP D
Koivu ECF 2	O Z EO(P) D EP D
Koivu ECF 3	O D EOP D D
Koivu TCF 1	Peroksidipohjainen
Koivu TCF 2	Otsonipohjainen
Mänty ECF 1	O D EO D
Mänty ECF 2	O D EOP D D
Mänty TCF 1	Peroksidipohjainen
Mänty TCF 2	Otsonipohjainen



Tehdasajoissa käytetyn paperikoneen massa- ja kiertovesisysteemi